ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXX 1988 № 12

УДК 541.64:539.2

ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ИЗГИБНЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ С КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ ЦЕПЕЙ В СЕЧЕНИИ (МОДЕЛЬ ПЛАНАРНЫХ ЦЕПЕЙ)

Готлиб Ю. Я., Максимов А. В.

Рассмотрены конформационные свойства динамических моделей трехмерных систем разной протяженности (доменов) из ориентационно упорядоченных N_2N_3 планарных цепей, каждая из которых состоит из N_1 жестких сегментов, меньших статистического сегмента цепи. Для протяженных тонких доменов ($N_1\to\infty$) конечной толщины (N_2 и N_3 конечны) корреляции ориентации между сегментами выделенной цепи, расположенными на расстоянии $p>p_1$, подобны корреляциям в толстых персистентных цепях, а при $p_1>p>p_2$ подобны корреляциям в протяженных плоских слоях. Проведен анализ различных областей поведения статистических свойств доменов в зависимости от толщины домена, жесткости цепи и величины межцепных ориентационных взаимодействий.

В предыдущей работе [1] на модели планарных цепей были исследованы статистические свойства протяженных ориентационно упорядоченных трехмерных полимерных систем. Модель бесконечно протяженной трехмерной системы длинных цепей, являясь низкотемпературным полимерным вариантом классической анизотропной модели Гейзенберга, обладает дальним ориентационным порядком в следующих случаях: 1) умеренная жесткость цепей ($K_1/k_БT\sim1$) и сильное межцепное взаимодействие ($K_2/k_БT\gg1$); 2) большая жесткость цепей ($K_1/k_БT\gg1$) и умеренное межцепное взаимодействие ($K_2/k_БT\sim1$); 3) большая жесткость цепей ($K_1/k_БT\gg1$) и сильное межцепное взаимодействие ($K_2/k_БT\gg1$).

Во всех этих случаях может выполняться условие $\sqrt{K_1K_2}/k_БT\gg1$ (или $T\ll T_c\sim\sqrt{K_1K_2}/k_Б$), т. е. бесконечно протяженная система цепей находится ниже критической точки T_c, где есть дальний порядок.

Исследование конформационных и релаксационных свойств конечных ориентированных систем («ориентационных доменов» [2]) с нематическим типом порядка представляет самостоятельный интерес. Согласно существующим представлениям [2], ориентация таких доменов во внешних механических полях определяет закономерности ориентационной вытяжки, существенной для технологии получения высокомодульных волокон и пленок.

Теперь даже если параметры взаимодействий сегментов цепей K_1 и K_2 в работе [1] выбраны такими, что в трехмерной бесконечно протяженной системе есть дальний порядок [1], в случае конечных систем (доменов) упорядоченность может быть иной [3]. Статистические свойства доменов в этом случае будут зависеть не только от взаимодействий цепей, но и от размеров домена.

Будем рассматривать два типа доменов: бесконечно длинные (вдоль цепей) с конечным числом цепей N_2N_3 в сечении домена (конечной толщиной) и слоевые домены с конечной длиной цепей N_1, но бесконечно протяженные в сечении слоя. В данной работе мы исследуем домены первого типа (рис. 1).

В случае протяженного домена конечной толщины для ориентационной корреляционной функции $f(p)$ для сегментов, удаленных на расстояние p (в числах сегментов) вдоль какой-нибудь одной выделенной цепи, распо-

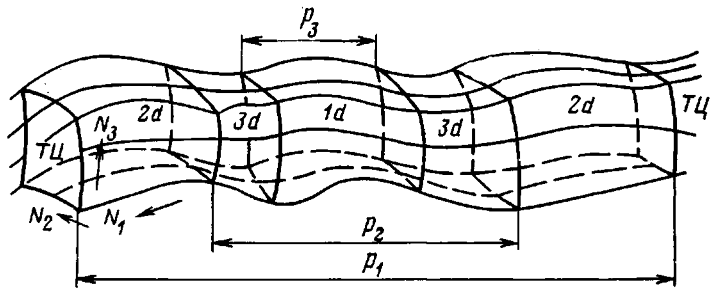

Рис. 1. Трехмерный упорядоченный протяженный домен с конечным числом N_2N_3 цепей в его сечении. 1d, 2d, 3d и ТЦ-области проявления локальной жесткости цепи, двумерного (2d) и трехмерного порядка (3d) и кооперативных изгибов системы цепей как единой толстой цепи соответственно

ложенной далеко от краев домена, удается получить выражение

$$f(p)\equiv\langle\cos(\varphi_{n_1+p,\,n_2,\,n_3}-\varphi_{n_1,\,n_2,\,n_3})\rangle\simeq\exp\{-p/a_1N_2N_3-\\-(1/N_2N_3)(N_2+N_3)\gamma\ln(p/p^*)-\Delta+1/2\pi a_2p\},\qquad(1)$$

где $\gamma=1/\pi\sqrt{a_1a_2}\ll1$, $p^*=(1/\pi)\sqrt{a_1/a_2}$, $a_i=2K_i/k_БT$ $(i=1,\ 2)$.

Параметр $\Delta=(1-S)/3$ в выражении (1) характеризует степень отклонения бесконечно протяженной трехмерной системы от состояния полного порядка (в котором параметр порядка $S=1$) [1]. Поведение функции (1) при N_2, $N_3\to\infty$ совпадает с асимптотическим поведением соответствующей корреляционной функции [1] для бесконечно протяженной трехмерной системы длинных цепей с дальним порядком.

Из формулы (1) следует наличие четырех областей поведения, определяемых соответственно преимущественным значением одного из слагаемых в экспоненте (1). Определим области, где поведение определяется слагаемыми: $1/2\pi a_2p$ – область 1d (одномерное поведение), $(1/N_2N_3)(N_2+$ $+N_3)\gamma\ln(p/p^*)$ – область 2d (двумерное поведение); Δ – область 3d (трехмерное поведение); $p/a_1N_2N_3$ – область толстых цепей (**ТЦ**).

Анализ соотношений между слагаемыми в показателе экспоненты в уравнении (1) показывает, что корреляции ориентации между двумя сегментами достаточно длинного участка цепи зависят в основном от соотношения расстояния между ними p и поперечных размеров домена: чисел N_2 и N_3 (рис. 1), а также от жесткости цепей и межцепных взаимодействий.

Вначале выделим влияние размеров сечения домена на корреляционные свойства цепи при заданной конечной жесткости ее $(K_1/k_БT)$ и заданной величине межцепных взаимодействий $(K_2/k_БT)$, т. е. при фиксированных параметрах a_1, a_2, γ, p^* и Δ в формуле (1). Если расстояние между сегментами $p>p_1$, между ними независимо от толщины домена существуют корреляции ориентации, характерные для индивидуальной линейной цепи, т. е. имеет место экспоненциальный закон [3]

$$f(p)\sim\exp(-p/a_\parallel),\quad a_\parallel=a_1N_2N_3\qquad(2)$$

Значение границы этой области поведения p_1 можно определить из условия равенства первого и второго слагаемых в показателе (1): $p_1/a_1=$ $=(N_2+N_3)\gamma\ln(p_1/p^*)$ или из решения трансцендентного уравнения $x=$ $=(N_2+N_3)\ln x$, где $x=p/p^*$. Решение этого уравнения x_1 зависит только от суммарного числа цепей, расположенных по периметру поперечного сечения домена (N_2+N_3) и не зависит от соотношения констант $\alpha=K_1/K_2$, а

$$p_1=p^*x_1(N_2+N_3)\equiv p_1(\alpha),\quad p^*=(1/\pi)\sqrt{\alpha},\qquad(3)$$

где x_1 увеличивается с ростом (N_2+N_3).

Эффективная персистентная длина домена (в числах сегментов) $a_\parallel$ в выражениях (2) равна произведению персистентной длины a_1 изолированной цепи на число цепей в сечении домена: $a_\parallel=a_1N_2N_3$. Соответствующий совместному изгибу всех цепей эффективный модуль упругости изгиба домена как целого $K_{\parallel}$ равен: $K_{\parallel}=K_1N_2N_3$, т. е. эффективная жесткость цепи в длинном упорядоченном домене пропорциональна числу цепей N_2N_3 в его сечении. Подобный кооперативный тип поведения де Жен [4] образно назвал эффектом «вместе мы стоим, врозь падаем». Этот эффект характерен для таких полимеров, у которых цепи сами по себе достаточно гибки, но из-за межмолекулярных взаимодействий способны образовывать упорядоченные структуры. К таким полимерам можно отнести полиимиды, полиэфиримиды и другие полимеры, содержащие циклы в основной цепи [5].

Достаточно длинный участок (из N_1 сегментов) цепи, входящей в такой трехмерный «персистентный» домен, является гауссовым (если $N_1\gg\gg p_1$) со среднеквадратичными размерами

$$\langle \mathbf{h}_{N_1}{}^2\rangle=2a_{\parallel}N_1l^2,\ a_{\parallel}=2K_1N_2N_3/k_{\text{Б}}T \qquad (N_1\gg p_1) \tag{4}$$

Как видно из формулы (3), с увеличением толщины домена (N_2 или N_3) граница области персистентного поведения выделенной цепи в домене p_1 (рис. 1, области ТЦ) смещается в область больших p.

При меньших расстояниях между сегментами цепи $p_1>p>p_2$ (рис. 1, область $2d$) закон убывания корреляций между их ориентациями становится степенным

$$f(p)\sim(p^*/p)^{\gamma_{\parallel}},\quad p_1>p>p_2 \tag{5}$$

с показателем $\gamma_{\parallel}=\gamma(N_2+N_3)/N_2N_3$. Величина $\gamma=1/\pi\sqrt{a_1a_2}$ определяет показатель в степенном законе для бинарной ориентационной корреляционной функции в бесконечно протяженной двумерной ($2d$) системе цепей [6]. Если $N_2=N_3=N\gg1$, то $\gamma_{\parallel}=2\gamma/N$, и убывание корреляций ориентации сегментов цепи в толстом домене очень медленное по сравнению с двумерной системой.

Следовательно, трехмерный достаточно толстый домен на этом масштабе длин вдоль его оси обладает флуктуационно-изгибными свойствами сильно анизотропной структуры слоистого типа [3], состоящей из параллельных слоев цепей, слабо взаимодействующих друг с другом. Второму слагаемому в показателе (1), соответствующему двумерному ($2d$) поведению, отвечают волновые векторы нормальных мод [1], у которых компоненты $\psi_2=0$ или $\psi_3=0$. Этим модам соответствуют деформационные волны изгиба цепей только в плоскостях планарных цепей, которые в континуальном пределе N_2, $N_3\to\infty$ можно рассматривать как упругие тонкие пластинки [3].

Влияние размеров домена N_2 и N_3 на корреляцию сегментов начинает пропадать, если расстояние между ними $p<p_2$ (рис. 1). В области еще меньших расстояний $p_2>p>p_3$ (рис. 1, область $3d$) бинарная ориентационная корреляционная функция $f(p)$ слабо меняется и практически не зависит от расстояния p между сегментами цепи, т. е. в выражениях (1) $f(p)\to\exp[-\Delta]$. Это значит, что в этой области еще сохраняется ориентационный порядок, подобный дальнему порядку в бесконечно протяженной трехмерной системе цепей [1], и при этом уже не «чувствуется» конечная толщина домена.

Граница области существования дальнего порядка p_2 определяется из равенства второго и третьего слагаемых в показателе (1)

$$\Delta=(1/N_2N_3)(N_2+N_3)\gamma\ln(p_2/p^*),$$

отсюда следует, что

$$p_2=p^*\exp[N_2N_3\Delta/(N_2+N_3)\gamma]\equiv p_2(\alpha),\ \alpha=a_1/a_2=K_1/K_2 \tag{6}$$

Если $N_2=N_3=N\gg1$, то $p_2=p^*\exp(N\Delta/2\gamma)$, т. е. с увеличением толщины домена N размеры области дальнего порядка p_2 резко возрастают. Поэтому в толстых доменах область существования дальнего порядка $3d$ и область персистентного поведения ТЦ могут сразу перейти одна в другую, минуя область двумерного $2d$-поведения, т. е. при больших N_2 или N_3 возможно слияние границ: $p_2(\alpha, N_2, N_3)=p_1(\alpha, N_2, N_3)$. Анализ этого уравнения, например для домена с квадратным сечением ($N_2=N_3=N$), показы-

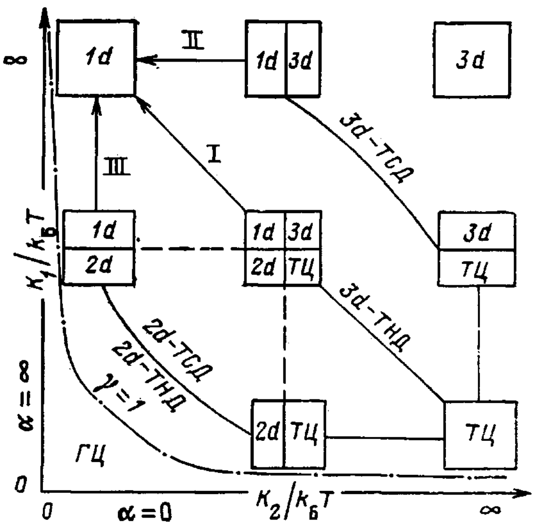

Рис. 2. Схематическое изображение «спектра» областей преимущественного поведения статистических свойств толстых доменов (ТСД) и тонких доменов (ТНД) в зависимости от жесткости цепи ($K_1/k_БT$) и межцепного взаимодействия ($K_2/k_БT$). Точка (0, 0) соответствует полному беспорядку, (∞, ∞) – полному дальнему порядку в домене ($S=1$), $\alpha=K_1/K_2$. Стрелками показаны возможные варианты переходов от случая $\alpha=0$ к $\alpha=\infty$ для $2d$- и $3d$-доменов разной толщины

вает, что оно имеет корни, когда параметр разупорядочения [1] $\Delta\ll\gamma\ll1$, что осуществимо лишь при малых значениях параметра $\alpha=K_1/K_2$. Поэтому в толстых доменах с гибкими цепями и с большими межцепными взаимодействиями область двумерного $2d$-поведения корреляций ($p_1>p>>p_2$) может отсутствовать (рис. 2, переход II).

Для домена любой толщины в последней области значений $p_3>p>1$ (рис. 1, область $1d$) еще большое значение имеет собственная жесткость цепи на изгиб ($K_1/k_БT$). В этой области преобладающим слагаемым в экспоненте (1) является $1/2\pi a_2 p$, которое при достаточно больших N_2 и N_3 много больше всех слагаемых, зависящих от N_2, N_3. В области $p_3>p>1$ корреляции ориентации сегментов выделенной цепи с ростом расстояния между ними p убывают, приближаясь к постоянному значению $\exp[-\Delta]$, но не зависят от размеров поперечного сечения домена N_2 и N_3, как и в бесконечно протяженной трехмерной системе [3]. Значение границы области p_3 можно определить из условия равенства третьего и четвертого слагаемых в показателе (1): $\Delta=1/2\pi a_2 p_3$ или

$$p_3=1/2\pi a_2\Delta\equiv p_3(\alpha),\qquad \alpha=\frac{a_1}{a_2}=\frac{K_1}{K_2} \tag{7}$$

Анализ формулы (7) показывает, что с ростом параметра жесткости цепи K_1 растет область ее проявления (рис. 1, область $1d$).

Подробный анализ границ областей различного поведения цепи в домене p_i ($i=1$, 2, 3) при заданных его размерах N_2 и N_3 в зависимости от жесткости цепей ($K_1/k_БT$) и величины межцепных взаимодействий ($K_2/k_БT$) показал, что размеры всех областей p_i являются монотонно возрастающими функциями одного безразмерного параметра $\alpha=K_1/K_2$, что и отражено в формулах (3), (6) и (7).

Если параметр $\gamma\sim k_БT/\sqrt{K_1K_2}\geqslant1$, то в системе уже при отсутствии дальнего порядка (см. выше) существуют, например, слои свободносочлененных взаимодействующих цепей ($K_1=0$, $K_2\neq0$) или отдельные цепи с жесткостью на изгиб, обладающие ближним ориентационным порядком ($K_1\neq\neq0$, $K_2=0$). В обеих системах имеет место гауссова статистика для $\langle\mathbf{h}^2\rangle$. На рис. 2 таким системам соответствует область гауссовых цепей (ГЦ) (область, расположенная ниже штрихпунктирной кривой, уравнение которой $\gamma=1$).

В случае цепей с малой жесткостью, но с сильными межцепными взаимодействиями, когда $\alpha=K_1/K_2\to 0$, но $\sqrt{K_1K_2}\gg k_БT$ (случай 1), все более утрачивается индивидуальность выделенной цепи, как это предполагалось в доменных и пачечных моделях [4] ориентированного состояния полимеров. По статистическим свойствам вся система цепей ведет себя как единая персистентная толстая цепь (рис. 2, область ТЦ) и также обладает гауссовым поведением для участков цепей больших размеров.

Если для гибких цепей уменьшать межцепные взаимодействия (при $\alpha\to 0$) вплоть до выполнения условия $\gamma=1$, то возможно сосуществование областей двумерного ($2d$) и персистентного (ТЦ) поведения корреляций между сегментами.

В системах с умеренными внутри- и межцепными взаимодействиями присутствуют все указанные выше типы поведения корреляций: $1d$, $2d$, $3d$ и ТЦ (рис. 2). Ослабление межцепного взаимодействия в таких системах приводит к «выпадению» кооперативных областей поведения ($3d$ и ТЦ), а его усиление, наоборот, к их преобладанию над областями, отвечающими менее кооперативным типам поведения цепей ($1d$ и $2d$).

Если увеличивать жесткость цепей и уменьшать взаимодействие между цепями ($\alpha\to\infty$) (т. е. переход к случаю 2), то все более преобладающей становится область $1d$, т. е. область проявления локальной жесткости отдельной цепи, входящей в домен. Для жестких цепей увеличение межцепных взаимодействий постепенно приводит к росту размеров области трехмерного поведения $3d$, соответствующего бесконечно протяженным системам с дальним порядком.

Для доменов конечной толщины дальний ориентационный порядок на протяжении всего домена может существовать только в предельном случае: $K_1=\infty$ и $K_2=\infty$ (рис. 2, точка (∞, ∞)).

Таким образом, переход от случая $\alpha=0$ к $\alpha=\infty$ может сопровождаться появлением промежуточных областей с двумерным ($2d$) и трехмерным ($3d$) типом порядка (рис. 2, переход I). Однако если увеличение жесткости цепи происходит при достаточно сильном межцепном взаимодействии (переход II), то область $2d$ вообще может и не существовать, как и в трехмерных толстых доменах ($3d$-ТСД), на что было указано выше. При переходе $\alpha\to\infty$ при слабом межцепном взаимодействии (переход III) в домене могут отсутствовать области с дальним ($3d$) порядком, а существуют лишь области, характерные для двумерных ($2d$) толстых или тонких плоских доменов с конечным числом цепей [6] (рис. 2, $2d$-ТСД и $2d$-ТНД соответственно).

Для данного типа доменов математическая процедура перехода от бесконечно протяженной системы [1] к конечной (домену) не позволяет получить достаточно простое выражение типа (1) для ориентационной корреляционной функции, характеризующей поперечные корреляции ориентации — сегментов в плоскости сечения домена (между разными цепями). Это удается сделать для доменов второго типа, т. е. слоевых доменов с конечной длиной цепей N_1, но бесконечно протяженных в сечении (N_2, $N_3\to\infty$) слоя. Рассмотрение конформационных и релаксационных свойств таких доменов будет проведено в следующей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Максимов А. В., Готлиб Ю. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
2. *Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.* // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. С. 18.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* // Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М., 1976. 584 с.
4. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 10, 30.
5. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
6. *Максимов А. В., Готлиб Ю. Я., Баранов В. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.

Череповецкий государственный
педагогический институт
им. А. В. Луначарского

Поступила в редакцию
1.VII.1987

FLUCTUATIONAL BEND PROPERTIES OF ORDERED DOMAINS HAVING THE FINITE NUMBER OF CHAINS IN THE CROSS-SECTION (PLANAR CHAINS MODEL)

Gotlib Yu. Ya., Maksimov A. V.

Summary

The conformational properties of dynamic models of three-dimensional systems of various length (domains) consisting of orientation-ordered $N_2 \cdot N_3$ planar chains consisting of N_1 rigid segments being shorter than the statistical segment of a chain have been studied. For long thin domains ($N_1 \to \infty$) of the finite thickness (N_2 and N_3 are finite) the correlations of orientation between segments of the particular chains disposed on the distance $p > p_1$ are similar to correlations in thick persistent chains, while for $p_1 > p > p_2$ they are similar to correlations in long plane layers. The various regions of behaviour of statistical properties of domains have been analysed for various domain thicknesses, chain rigidities and interchain orientational interactions values.