

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. Я. Готлиб, А. В. Максимов

МЕЖЦЕПНОЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ТРЕХМЕРНЫХ СЛОЕВЫХ ДОМЕНАХ

Рассмотрен ориентационный порядок в толстом трехмерном слоевом домене, бесконечно протяженном в плоскости слоя и состоящем из цепей конечной длины. Такой домен моделирует межцепную упорядоченность боковых цепей в концентрированных растворах и расплавах гребнеобразных полимеров. При достаточной толщине слоя боковой ориентационный порядок на малых расстояниях между цепями сходен с порядком в бесконечной трехмерной системе. Корреляции взаимной ориентации сегментов удаленных цепей убывают по степенному закону. Удлинение цепей, входящих в домен, при заданной жесткости цепей и величине межцепных взаимодействий приводит к росту их взаимной локальной упорядоченности.

В предыдущей работе [1] были исследованы флуктуационные свойства при изгибных деформациях и ориентационные корреляционные функции для сегментов цепей вдоль оси бесконечно длинного домена конечной толщины. В данной работе рассмотрен боковой ориентационный порядок в объемном слоевом домене из цепей конечной длины с числом сегментов N в каждой цепи. В таком бесконечно протяженном в плоскости слоя трехмерном домене цепные молекулы конечной длины уложены почти параллельно друг другу и перпендикулярно плоскости протяженного слоя (рис. 1) в отличие от двумерного слоя [2], в котором все молекулы расположены в плоскости одного слоя.

Трехмерные упорядоченные слои могут быть образованы, например, в биомембранных, *n*-парафинах [3], гребнеобразных полимерах, образующих надмолекулярные ЖК-структуры в концентрированных растворах или расплавах [4]. В гребнеобразных полимерах основные цепи могут располагаться в плоскости слоя (например, смектического), а боковые цепи ориентированы перпендикулярно к нему (рис. 1). Рассматриваемая модель слоя может имитировать слои в смектических полимерных ЖК, в которых корреляция ориентаций элементов разных слоев слабее, чем корреляции в заданном слое (например, если слои разделены гибкими развязками) [3, 4].

Для рассматриваемого трехмерного слоевого домена используется модель планарных цепей [5], справедливая для таких полимерных систем, в которых жесткость цепей на изгиб или кручение в одной из молекулярных плоскостей больше соответствующей жесткости в другой молекулярной плоскости (например, в цепях лестничных полимеров [3]), допускающая точное аналитическое решение.

Применим описанный в работе [1] метод учета краевых условий (для $N \gg 1$) для расчета ориентационной корреляционной функции $f(r)$, характеризующей средний косинус угла между двумя сегментами [5], находящимися в разных цепях слоя, но одинаково отстоящими от края слоя (рис. 1). Для сравнительно больших расстояний $r = \sqrt{q_2^2 + q_3^2}$ между цепями в объемном слое, выраженных числом сегментов, для функции $f(r)$, где $r \geq 1$, следя работе [1], получим

$$\begin{aligned} f(r) &= \langle \cos(\varphi_{n_1, n_2+q_2, n_3+q_3} - \varphi_{n_1, n_2, n_3}) \rangle \simeq (1/r^\delta) \exp[-\Delta(K_1, K_2) + 2\gamma/r] = \\ &= \exp[-\delta \ln r - \Delta(K_1, K_2) + 2\gamma/r] \end{aligned} \quad (1)$$

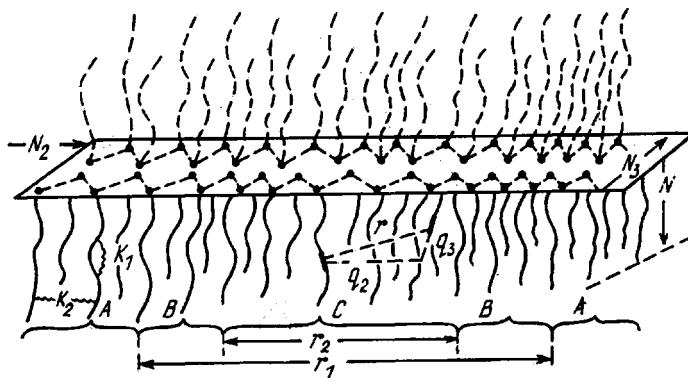


Рис. 1. Ориентационно-упорядоченный слоевой домен с цепями конечной длины N , имитирующий ориентационный порядок боковых групп в гребнеобразных полимерах. $N_2 \cdot N_3$ – число цепей в домене. Штрихом показаны основные и боковые цепи, не учитываемые при расчете. A , B и C – области проявления двумерного, трехмерного дальнего и ближнего ориентационных порядков соответственно

В формуле (1) $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2}$, $\delta = \gamma_\perp / N$, $\gamma_\perp = \gamma (K_1 = K_2) = k_B T / 2\pi K_2$. Величина $\Delta(K_1, K_2)$ является сложной функцией энергетических параметров межцепенного K_2 и внутрицепного K_1 взаимодействий. В бесконечно протяженной трехмерной системе с теми же значениями параметров K_1 и K_2 степень дальнего ориентационного порядка

$$S = \sum_n (2 \langle \cos^2 \varphi_n \rangle - 1) = \\ = \exp(-2\Delta). \text{ В этом случае при } r \rightarrow \infty f(r) \rightarrow \exp(-\Delta) [5].$$

При больших значениях отношения $\alpha = K_1 / K_2$ величина $\Delta \approx 2\gamma$ полностью определяется показателем $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2}$, появляющимся в степенном законе убывания корреляций в двумерной бесконечно протяженной системе цепей [2]. При малых α $\Delta \approx (\gamma_\perp / 2) \ln(4/\alpha)$ определяется уже более сложной зависимостью от констант внутри- и межцепных взаимодействий.

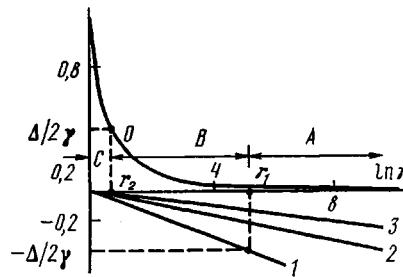
Использование гармонического приближения для кооперативных решеточных систем, описываемых классической моделью Гейзенберга [6], имеет смысл лишь при $\gamma \leq 1$ [1, 5]. В модели Гейзенберга упорядочение происходит при сильных ориентационных взаимодействиях или низких температурах (ниже T_c), когда параметр $\gamma \sim 1$, и лишь тогда справедливо гармоническое разложение потенциала взаимодействия вблизи упорядоченного состояния.

Для объемного домена конечной толщины (из N сегментов, рис. 1) дальнего порядка в криволинейной плоскости слоя нет вовсе [5, 7]. Корреляционная функция (1) при $r \rightarrow \infty$ не имеет конечного предела и убывает по степенному закону, как и в двумерной бесконечно протяженной системе [2]. При заданной толщине слоя N можно говорить лишь о конечной области трехмерного поведения (т. е. области расстояний r) с соответствующим типом порядка, который сравнительно слабо нарушается длинноволновыми тепловыми флуктуациями.

Можно выделить три области поведения корреляционной функции $f(r)$ в выражении (1) как функции r (рис. 2). В доменах с цепями конечной длины N вследствие накопления длинноволновых упругих флуктуаций ориентации сегментов всегда существуют столь удаленные друг от друга боковые цепи (при $r > r_1(N)$), для которых определяющий вклад в показателе экспоненты в формуле (1) вносит первое слагаемое $\delta \ln r$. При $r > r_1$ возникает область двумерного поведения (область А).

В области $r_1 > r < r_2$, где слагаемое $\delta \ln r < \Delta$, но $2\gamma/r$ еще не превышает Δ , возникает область трехмерного поведения В. В этой области поведение $f(r)$ близко к ее поведению при наличии дальнего порядка в бесконечной трехмерной системе [5]. В области малых ($1 < r < r_1$ (область С)) поведение $f(r)$ определяется слагаемым $2\gamma/r$ (рис. 2). В случае протяженных

Рис. 2. Поведение функций $f_1=1/r$ и $f_2=(\delta/2\gamma)\ln r_1$, входящих в корреляционную функцию $f(r)$, в зависимости от расстояния r между цепями в слоевом домене. Зависимость для $f_1(r)$ — кривая 0. Зависимости для $f_2(r)$ при $\beta=6$ и $N=2$ (1), $\beta=6$ и $N=4$ (2), $\beta=20$ и $N=2$ (3). Значения $r_1(\beta, N)$ и $r_2(\beta)$ определяют положение границ областей A, B, C для $N=2$ и $\beta=6$



трехмерных систем ($N \rightarrow \infty$) [5] в этой области происходит переход от ближнего к дальнему ориентационному порядку. Оценки граничных значений r_1 и r_2 как функций от параметров α и N будут приведены ниже (формулы (3) и (4)).

Влияние длины цепей в домене N на боковые корреляции цепей при заданных жесткости цепи ($K_1/k_B T$) и величине межцепенных взаимодействий ($K_2/k_B T$). Рассмотрим зависимость боковых корреляций от N при фиксированных параметрах γ , δ и Δ в формуле (1). В области значений $r > r_1$ корреляционная функция $f(r)$ убывает по степенному закону, характерному для двумерных систем [2, 7, 8]

$$f(r) \sim (1/r)^\delta, \quad r > r_1 \quad (2)$$

с показателем $\delta = \gamma_\perp / N \sim k_B T / 2K_{\text{зф}} (K_{\text{зф}} = K_2 N)$. Величина $\gamma_\perp = k_B T / 2\pi K_2 = \gamma \times (K_1 = K_2)$ равна показателю в степенном законе для бинарной ориентационной корреляционной функции в бесконечно протяженном двумерном низкомолекулярном ЖК-слое [8] при $K_1 = K_2$, составленном из частиц, подобных сегментам рассматриваемых цепей и взаимодействующих между собой с константой ориентационного взаимодействия K_2 .

Однако убывание корреляций между ориентациями сегментов разных цепей в слоевом домене оказывается более медленным по сравнению с соответствующей плоской протяженной системой [2] вследствие фактора $1/N$ в показателе формулы (2). При удлинении цепей, входящих в домен (увеличении N), при заданной жесткости и величине межцепенных взаимодействий боковые корреляции растут, т. е. уменьшается скорость убывания функции $f(r)$, и растет степень взаимной боковой упорядоченности цепей. Подобный эффект проявляется в экспериментальных данных [4] по оптической анизотропии гребнеобразных поли- n -алкилметакрилатов. Удлинение боковых цепей уже в разбавленных растворах этих полимеров сопровождается резким возрастанием их сегментной анизотропии и ориентационного порядка между боковыми цепями.

Первому слагаемому в показателе (1), соответствующему двумерному поведению, отвечают волновые векторы нормальных мод $\Psi = (0, \psi_2, \psi_3)$ [5] деформационных волн изгиба набора параллельных двумерных решеток, построенных из отдельных сегментов разных цепей, находящихся в одном слое, и изгибающихся только в перпендикулярном цепям направлении ($\psi_1 = 0$), что соответствует согласованному изгибу всех N слоев как целого. Эффективная боковая жесткость слоя на изгиб оказывается больше жесткости двумерного слоя, составленного из отдельных цепей: $K_{\text{зф}} = K_2 N$. Каждая цепь связана боковыми взаимодействиями с соседними вдоль всего ее контура из N сегментов, что и увеличивает ее боковую жесткость. При крупномасштабном изгибе в плоскости слоя можно считать, что каждая цепь ведет себя как одно целое. Таким образом, трехмерный слой на масштабе длин $r > r_1$ между цепями обладает флуктуационно-изгибными свойствами сильно анизотропной структуры слоистого типа [7], т. е. состоящей из параллельных двумерных слоев сегментов цепей, перпендикулярных самим цепям.

Значение $r = r_1$, при котором в функции $f(r)$ в формуле (1) перестает проявляться степенной закон (первый множитель в формуле (1)), определяется из условия равенства первого и второго слагаемых в показателе

экспоненты, т. е. $\delta \ln r_1 = \Delta$ или $\ln r_1 = \Delta N / \gamma_{\perp}$, откуда граничное значение r_1

$$r_1 = r_1(\beta, N) = \exp[\Delta(K_1 K_2)N/\gamma_{\perp}] \sim \begin{cases} e^{\beta N}, & \beta \ll 1 \\ \beta^N, & \beta \gg 1 \end{cases} \quad (3)$$

$$\beta = 2/\sqrt{\alpha}, \quad \alpha = K_1/K_2$$

При этом предполагается, что при $r \sim r_1$ слагаемое $2\gamma/r$ в формуле (1) еще мало по сравнению с двумя остальными (рис. 2).

Как следует из формулы (3), при увеличении длины цепей N граница перехода от двумерного поведения к трехмерному (области B) в домене сильно смещается в область больших r . При бесконечном удлинении цепей (потере степени свободы [9] по N) в объемном домене истинный дальний трехмерный ориентационный порядок постепенно будет реализоваться в пределах всей системы цепей (граница $r_1 \rightarrow \infty$), кроме области ближнего трехмерного порядка [5]. В домене конечной толщины область трехмерного поведения B имеет конечные размеры ($r_1 \geq r \geq r_2$).

В области B (рис. 2) бинарная ориентационная корреляционная функция $f(r) \sim \exp[-\Delta]$ и слабо зависит от расстояния r между цепями, так как $2\gamma/r < \Delta$. Следовательно, в этой области в объемном домене еще сохраняется ориентационный порядок, подобный дальнему порядку в бесконечно протяженной трехмерной системе цепей [5], причем уже не чувствуется конечная толщина домена.

При дальнейшем уменьшении расстояния r между цепями в показателе (1) большую роль играет уже третье слагаемое $2\gamma/r$, т. е. осуществляется переход в область ближнего трехмерного порядка C (рис. 2). Граница области существования ближнего порядка r_2 определяется из равенства второго и третьего слагаемых в показателе (1), т. е. $\Delta = 2\gamma/r_2$ или

$$r_2 = r_2(\beta) = 2\gamma(K_1, K_2)/\Delta(K_1, K_2) \sim \begin{cases} 1, & \beta \ll 1 \\ \beta/\ln \beta, & \beta \gg 1 \end{cases} \quad (4)$$

$$\beta = 2/\sqrt{\alpha}, \quad \alpha = K_1/K_2$$

Если расстояние между цепями $r < r_2$, то трехмерный дальний ориентационный порядок между ними еще не устанавливается из-за недостаточного накопления эффектов локальных ориентационных взаимодействий, как и в бесконечно протяженной трехмерной системе [5]. В этой области корреляции ориентации между сегментами разных цепей с ростом расстояния r убывают, приближаясь к постоянному значению $\exp[-\Delta]$, и не зависят от длины цепей N .

С уменьшением длины цепей N размеры области дальнего порядка B резко сокращаются (формула (3) для границы r_1), однако области A и C даже в доменах с короткими цепями не могут перейти одна в другую, т. е. невозможно слияние границ областей ближнего порядка и двумерного поведения, так как отношение

$$r_1/r_2 \sim \begin{cases} e^{\beta N}, & \beta \ll 1 \\ \beta^{N-1} \ln \beta, & \beta \gg 1 \end{cases} \quad (5)$$

всегда больше 1 при любом, но ненулевом значении β и $N > 1$ (рис. 3).

Влияние жесткости цепи ($K_1/k_B T$) и межцепных взаимодействий ($K_2/k_B T$) на боковые корреляции цепей при заданной длине цепей N в домене. Подробный анализ границ областей различного поведения цепи в слоевом домене r_i ($i=1,2$) при заданной длине цепей N показал, что размеры всех областей r_i являются монотонно убывающими функциями только одного безразмерного параметра $\beta = 2/\sqrt{\alpha}$ (формулы (3) и (4) и рис. 3).

Как было отмечено выше, в системах с конечными внутри- и межцепными взаимодействиями, когда β конечно, могут присутствовать все указанные выше области поведения корреляций (A , B и C). Однако область ближнего порядка C , отвечающая слагаемому $2\gamma/r$ в показателе функции (1), и область дальнего трехмерного ориентационного порядка B даже в трехмерной протяженной системе могут существовать только ниже кри-

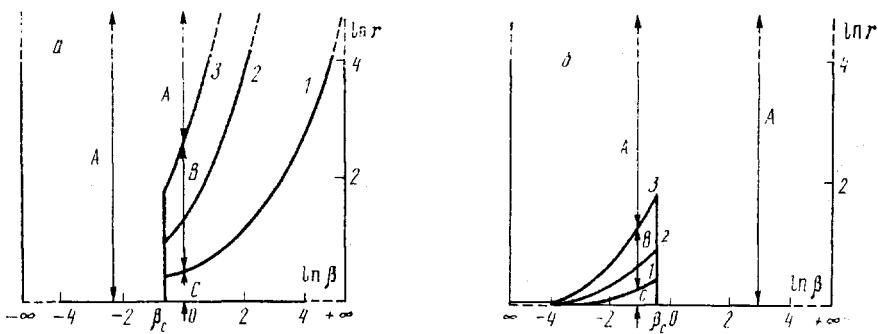


Рис. 3. Поведение границ существования областей преимущественного поведения межцепных корреляций ориентации в трехмерных слоевых доменах $r_2(\beta)$ (1) и $r_1(\beta, N)$ для $N=2$ (2) и 4 (3) в зависимости от параметра $\beta=2/\sqrt{\alpha}$ при заданной жесткости цепей ($a_1=2K_1/k_BT=1$) (а) и заданном межцепном взаимодействии ($a_2=2K_2/k_BT=0,1$) (б). Показано расположение областей А, В и С для $N=4$

тической точки T_c (или при $\gamma<1$) [5]. Условие $T < T_c$ (или $\gamma < 1$) приводит к уменьшению размеров областей B и C и определяет границу их существования с областью A двумерного поведения. Отсюда следует, что соответствующее значение параметра β в критической точке T_c (отвечающее условию $\gamma_c \equiv 1/\pi\sqrt{a_1 a_2} = 1$) может быть выражено либо через параметр жесткости цепи a_1 ($\beta_c = 2/\pi a_1$) либо через параметр межцепного ориентационного взаимодействия a_2 ($\beta_c = 2\pi a_2$) в зависимости от того, какие из этих параметров являются заданными.

На рис. 3 представлены зависимости границ областей r_1 и r_2 от параметра β для конкретных значений N , a_1 и a_2 . Увеличение β может быть достигнуто вследствие либо роста параметра a_2 (рис. 3, а), либо уменьшения a_1 (рис. 3, б). Для существования упорядоченной фазы с дальним ориентационным порядком при некотором значении β необходимо, чтобы $\gamma = 2/\pi\beta a_1 < 1$, т. е. $\beta > \beta_c$ на рис. 3, а или $\gamma = \beta/2\pi a_2 < 1$, т. е. $\beta < \beta_c$ на рис. 3, б. Детальное поведение границ r_1 (кривые 2 и 3) и r_2 (кривая 1) вблизи точки β_c уже нельзя проанализировать в рамках данной гармонической модели.

Диаграммы на рис. 3 позволяют последовательно представить все возможные частично упорядоченные состояния в слоевом домене, охватывающие различные виды порядка, присущие двумерным и трехмерным полимерным системам. Рассматриваемые системы могут описывать свойства жидких или ротационных кристаллов.

Вертикальные границы диаграмм (рис. 3) соответствуют следующим предельным случаям (системам). Рис. 3, а: правая граница ($K_2=\infty$) — бесконечно протяженная трехмерная система с ближним и дальним ориентационными порядками [5], левая ($K_2=0$) — система изолированных цепей. Рис. 3, б: правая граница ($K_1=0$) — система свободносочлененных взаимодействующих цепей, левая ($K_1=\infty$) — система стержней — ротаторов длиной N с эффективным боковым взаимодействием $K_{\text{эфф}}=K_2 N$. Последние две системы, по существу, являются двумерными (при большой упорядоченности — смектические слои) с соответствующим им двумерным ближним ориентационным порядком и степенным законом (2) убывания ориентационной памяти [2, 7, 8].

Для цепей с конечной жесткостью на изгиб увеличение межцепных взаимодействий (параметра β на рис. 3, а) постепенно приводит к росту размеров области трехмерного поведения В, соответствующего бесконечно протяженным системам с дальним порядком, так как отношение r_1/r_2 (формула (5)) монотонно увеличивается с ростом β . Таким образом, увеличение межцепной упорядоченности в системе конечных размеров (домене, пучке [3] и др.), образованной полимерными цепями с заданной жесткостью, может быть вызвано ростом константы бокового взаимодействия K_2 (параметра β на рис. 3, а), как и в бесконечно протяженных системах [2, 5], и удлинением самих цепей в слоевых доменах конечной толщины

(увеличения N) при заданных значениях собственной жесткости и боковых взаимодействиях (см. выше), что подтверждается экспериментальными данными [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб Ю. Я., Максимов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2561.
2. Максимов А. В., Готлиб Ю. Я., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. А. Блюмштейна. М., 1981. С. 352.
4. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 303 с.
5. Максимов А. В., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
6. Браут Р. Фазовые переходы. М., 1967. 288 с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. 586 с.
8. Де Жеки П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977. 400 с.
9. Hill T. Thermodynamics of Small Systems. New York; Amsterdam, 1963. 173 p.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
06.05.89

Yu. Ya. Gotlib, A. V. Maksimov

INTERCHAIN ORIENTATIONAL ORDER IN THREE-DIMENSIONAL LAYERED DOMAINS

Summary

The orientational order in the thick three-dimensional layered domain of the infinite length in the layer plane consisting of the chains of the finite length has been studied. Such a domain simulates the interchain ordering of side chains in concentrated solutions and melts of comb-shaped polymers. In the layer of rather high thickness the side orientational order for small distances between chains is alike to the order in the infinite three-dimensional system. Correlations of the mutual orientation of far chains segments are decreased following the power law. Elongation of chains incorporated into a domain at the given chains rigidity and interchain interactions results in increase of their mutual local ordering.