

УДК 541.64:539.199

ГОМЕОТРОПНЫЕ И ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТКАХ¹

© 2000 г. В. М. Амосков, Т. М. Бирштейн

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

Поступила в редакцию 15.06.99 г.

Принята в печать 29.11.99 г.

В рамках приближения среднего поля предложена теория полимерных щеток, сформированных макромолекулами с мезогенными звеньями в главной цепи. Для анализа использован численный метод самосогласованного поля. Показано существование двух различных нематических ЖК-состояний – гомеотропных и планарных. Свободная энергия щетки в гомеотропном состоянии всегда меньше, чем в планарном. Однако при возрастании энергии анизотропного взаимодействия (при охлаждении) в результате численных расчетов могут получаться как одно, так и другое состояние, в зависимости от плотности прививки. Полученные результаты указывают на важную роль, которую играют обе поверхности щетки в установлении того или иного состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – теоретическое исследование структуры и термодинамических свойств “сухих” (в отсутствие растворителя) полимерных щеток, содержащих в главной цепи привитых макромолекул мезогенные фрагменты. Хотя теоретические и экспериментальные исследования полимерных щеток весьма популярны последние лет двадцать (см. обзорные статьи [1, 2], монографию [3], а также ссылки в этих работах), тем не менее проблема ЖК-упорядочения в полимерных щетках привлекла внимание физиков сравнительно недавно. Обычно объектом изучения служила обыкновенная неупорядоченная щетка (conventional brush – CB), условно изображенная на рис. 1а.

К настоящему времени нам известно несколько работ, в той или иной степени посвященных теории щеток, состоящих из макромолекул с мезогенными группами в главной цепи [4–13]. В дальнейшем мы будем называть их анизотропными щетками, имея в виду анизотропию межсегментных взаимодействий в таких системах. Анизотропные щетки без растворителя были объектом исследования в работах [4, 12, 13].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33319 и 96-15-97401) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

Pickett, Witten в работе [4] показали, что щетка при достаточно больших по сравнению с тепловой энергией межсегментных ориентационных взаимодействиях (т.е. при низкой температуре) должна иметь в равновесном состоянии типичную ЖК-структуру с большим значением параметра порядка s_2 . Это ЖК-состояние гомеотропно, т.е. сегменты преимущественно ориентированы по оси директора, где директором является нормаль к плоскости прививки. Гомеотропное ЖК-состояние (homeotropic liquid-crystalline – HLC) показано на рис. 1б. Наиболее важный результат работы [4] – вывод о том, что для случая низких плотностей прививки появление в обычной щетке ЖК-состояния при росте энергии анизотропных взаимодействий (уменьшении температуры) происходит как фазовый переход первого рода. Если же плотность прививки превышает некоторое критическое значение, параметр порядка возрастает непрерывно, и появление ЖК-состояния не носит характера фазового перехода.

Диаграмму состояний анизотропных щеток как в присутствии растворителя, так и в предельном случае сухих щеток исследовали в работах [12, 13]. Было показано, что в зависимости от плотности прививки имеются два типа диаграмм состояния. Только при низкой плотности прививки поведение анизотропной щетки может быть описано сингулярной фазовой диаграммой, кото-

рая предсказывает фазовый переход первого рода в предельном случае сухих щеток.

Заметим, что все результаты в работах [12, 13], как и количественные результаты статьи [4], основаны на простейшей модели полимерной щетки – модели ящика [14–16]. Эта модель позволяет получать только средние характеристики щетки.

Данное обстоятельство стало толчком к проведению настоящей работы, в которой анизотропные щетки исследуются на основе теории самосогласованного поля (**ТСП**). Решение, полученное из такой теории, является более информативным, поскольку содержит полное описание структуры щетки, включая распределение сегментов цепей по высоте щетки и прочие полезные распределения [17–21].

Когда межсегментные взаимодействия становятся достаточно сложными, получение аналитических решений уравнений ТСП становится невозможным. Тем не менее остается возможность численного решения соответствующих уравнений; алгоритм вычислений был впервые предложен Scheutjens, Fleer [22] для исследования адсорбции полимерных цепей на поверхности. Метод Схойтенса–Флира успешно применялся при исследовании структуры и термодинамических свойств самых разнообразных систем [3]. Для исследования щеток этот алгоритм был впервые применен в работе [23]. Данный метод основан на следующих упрощениях.

– Набор возможных положений звеньев цепочки ограничивается узлами пространственной решетки (не обязательно правильной), например, простой кубической решетки. Поверхность прививки заменяется набором узлов, принадлежащих заданной поверхности; на простой кубической решетке за плоскость прививки можно принять набор целочисленных координат y, z в плоскости $x = 0$.

– Если поперечный размер полимерных цепей значительно превосходит расстояние между ними, то плотность распределения звеньев на плоскостях, параллельных плоскости прививки, предполагается постоянной. Иными словами, плотность распределения звеньев полимера (а с ней и все остальные характеристики щетки) есть функция, зависящая только от одной координаты x , отсчитываемой в перпендикулярном к плоскости прививки направлении. Тем самым задача становится одномерной. (Это положение без труда распространяется на случай более сложных поверхностей прививки, например цилиндра или сферы.)

– Ансамбль цепочек заменяется одной цепочкой со среднестатистическим распределением плот-

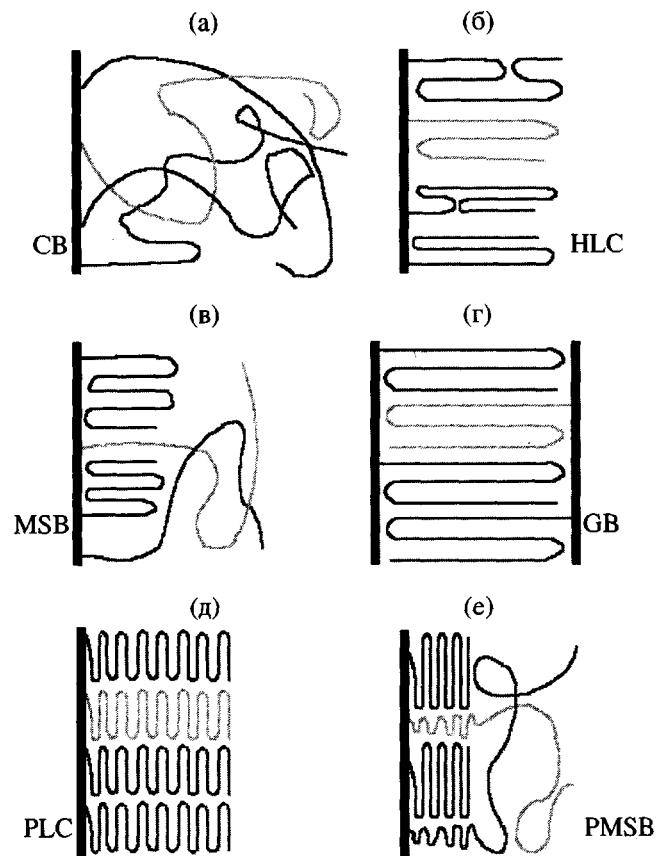


Рис. 1. Условные изображения возможных состояний в анизотропных щетках: а – обыкновенная неупорядоченная щетка (CB); б – гомеотропная ЖК-щетка (HLC); в – микросегрегированная щетка (MSB); г – система склеенных щеток (GB); д – планарная ЖК-щетка (PLC); е – планарная микросегрегированная щетка (PMSB).

ности в ней. Все прочие цепочки являются как бы фоном, влияющим на выделенную цепочку, и это влияние может быть представлено как некий (фиктивный) потенциал. Плотность $\rho(x)$ и потенциал $U(x)$ являются теми неизвестными функциями, которые подлежат самосогласованию.

Процедура самосогласования состоит в том, чтобы связать друг с другом обе функции $\rho(x)$ и $U(x)$, т.е. по известной одной функции уметь вычислять другую. Далее, задавшись произвольным начальным распределением $U_0 = U_0(x)$, мы, предварительно вычислив $\rho(x)$, находим U_1 , затем U_2 , U_3 и т.д., пока данный итерационный процесс не остановится.

Для простой кубической решетки имеется порядка $6^N \approx 10^{0.78N}$ возможных конформаций цепочки, где N – число звеньев цепи, обычно несколько сотен или тысяч звеньев. (Например, для $N = 500$ это число порядка 10^{389} , и нужно отме-

тить, что все до единой эти конформации оказываются учтенными!)

В серии наших статей [8–11] данный метод был обобщен для исследования анизотропных щеток. В работе [8] был предложен модифицированный алгоритм Схойтенса–Флира для учета ориентационного взаимодействия звеньев цепей. В ней было показано, что при росте энергии анизотропных взаимодействий (при понижении температуры) переход от режима СВ (рис. 1а) в режим HLC (рис. 1б) происходит через возникновение своеобразного двухфазного состояния, условно изображенного на рис. 1в – микросегрегированной щетки (*microsegregated brush – MSB*). В этом состоянии часть цепочек коллапсирует у поверхности прививки, формируя внутренний плотный упорядоченный HLC-слой. В то же время оставшиеся цепочки формируют внешний неупорядоченный СВ-слой, набухший в растворителе, в который помещена щетка. Был также подтвержден вывод о том, что при относительно малых плотностях прививки переход от режима СВ к режиму HLC протекает как фазовый переход первого рода с характерными для такого перехода скачками средних значений плотности и параметра порядка, а также гистерезисными эффектами “памяти” (наличием метастабильных состояний, система как бы помнит о своей предыстории). Выяснилось, что в точке фазового перехода относительный размер сколлапсированного HLC-субслоя – величина порядка $1/\sqrt{N}$, т.е. при больших N фазовый переход первого рода протекает в исчезающе малой части системы. Это позволило утверждать, что в пределе $N \rightarrow \infty$ усредненные характеристики системы не заметят указанных особенностей, т.е. переход СВ \rightarrow HLC будет происходить как фазовый переход второго рода.

В последующих работах данный алгоритм расчета основных характеристик щетки был расширен для учета возможности сжатия щеток или непроницаемой плоскостью [9], или другой такой же щеткой [10]. Было показано, что оба вида сжатия индуцируют переход от СВ-режима к HLC: при сжатии данный переход может проходить при значительно (в 2–2.5 раза) меньших значениях энергии ориентационных взаимодействий, чем в свободной (несжатой) щетке. При взаимодействии в системе из двух ориентированных навстречу друг другу щеток [10] был также обнаружен новый кооперативный режим: щетки, образованные цепями, обладающими индуцированной жесткостью в ЖК-состоянии, имеют склонность полностью проникать друг в друга, образуя систему склеенных щеток (*glued brushes – GB*, рис. 1г). Это состояние, равновесное лишь при сильных сжатиях, оказывается удивительно устойчивым:

чтобы оторвать щетки друг от друга, их нужно очень сильно (практически на две длины свободной щетки) растянуть.

В недавней работе [11] данный метод был применен для исследования анизотропных щеток в плохом растворителе, и впервые было показано существование двух ЖК-структур: гомеотропной и планарной. Планарная ЖК-структура (*planar LC – PLC*) условно показана на рис. 1д. (Это уже пятая по счету структура, кроме СВ, HLC, MSB и склеенных щеток, получаемая в рамках такой простой модели! Забегая немного вперед, отметим, что в данной статье будет получена еще одна структура – планарная микросегрегированная щетка – PMSB, рис. 1е). При PLC-упорядочении звенья преимущественно ориентированы в плоскостях, параллельных плоскости прививки. (В этом смысле рис. 1д не совсем точен, поскольку цепочки заметают участки плоскости, а не линии, но это обстоятельство трудно отобразить графически.) Данная структура всегда метастабильна по отношению к HLC-структуре, но это тоже, как и HLC, упорядоченная структура; чтобы перестроить ее в гомеотропную, надо пройти через неупорядоченную стадию СВ, что при больших ориентационных взаимодействиях оказывается крайне невыгодно.

В настоящей работе мы расширим область исследования работы [11] на ряд других плотных состояний в анизотропных щетках. Как и в прежних работах, будут исследоваться не только равновесные, но и метастабильные состояния. Локальная жесткость цепочек здесь не играет существенной роли, все результаты данной статьи получены для локально гибких цепочек, но остаются верными и для локально жестких.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Метод самосогласованного среднего поля

Модель и существо метода подробно описаны в работе [8], поэтому здесь укажем только на некоторые ключевые моменты.

Чтобы найти равновесную структуру щетки, необходимо минимизировать функционал свободной энергии. Напомним, что функционалом называется числовая функция, заданная на не обязательно числовом множестве, в данном случае – на множестве пар функций. Этот функционал в приближении молекулярного поля представляется как сумма двух слагаемых: энтропии системы невзаимодействующих цепочек и энергии близкодействующего взаимодействия, вычисленной в приближении локальной однородности

системы, т.е. в следующей безразмерной форме (kT используется как единица энергии):

$$F(\{\rho\}, \{U\}) = \int f_{int}(x)dx - S[\{U\}], \quad (1)$$

где $\rho(x)$, $U(x)$ – соответственно плотность сегментов и самосогласованный потенциал среднего поля в слое x ; f_{int} – плотность энергии локальных (короткодействующих) взаимодействий; S – энтропия системы невзаимодействующих цепочек, находящихся во внешнем поле U ; фигурные скобки введены, чтобы отличать функцию как нечто целое от ее значений в некотором слое x .

Ось x перпендикулярна плоскости прививки, и щетка предполагается гомогенной в латеральных направлениях. Цепочки привиты с поверхностной плотностью прививки σ . Предполагается, что все N сегментов в каждой цепочке являются мезогенными, т.е. энергия взаимодействия между контактирующими сегментами зависит от их взаимной ориентации. Для вычисления f_{int} в общем случае мы использовали комбинацию модели Флори–Хагтингса для изотропной части взаимодействия [24, 25] и выражение Майера–Заупе для анизотропного взаимодействия [26]

$$\begin{aligned} f_{int}(x) = & (1 - \rho(x)) \ln(1 - \rho(x)) - \\ & - \chi \rho^2(x) - \frac{\eta}{2} \rho^2(x) s_2^2(x), \end{aligned} \quad (2)$$

где χ , η – параметры изотропного и анизотропного взаимодействий между полимерными сегментами, а $s_2(x)$ – параметр ориентационного порядка сегментов вдоль оси x .

Минимизация F в рамках ТСП приводит к набору уравнений для равновесных характеристик щетки, позволяющих как по известной плотности вычислить потенциал среднего поля, так и наоборот. Как всегда в подобного рода расчетах основные технические трудности возникают в связи с необходимостью вычисления плотности по потенциальному. Эти трудности связаны со вторым слагаемым в формуле (1) – энтропией системы невзаимодействующих цепочек, находящихся во внешнем поле.

Для вычисления плотности сегментов Схойтенс и Флир [22] предложили довольно общий специальный рекуррентный алгоритм, в котором рекурсия проводилась по длине цепочки от нуля до N . Сегменты в цепочку как бы встраивались последовательно один за другим. Метод Схойтенса–Флира был разработан для модели полимера на решетке. В нашем случае предполагается, что цепочки свободно блуждают по узлам простой кубической решетки. Постоянная решетки исполь-

зуется в качестве единицы длины. Для исследования щеток подобный алгоритм был впервые использован в работе [23].

Основная трудность в адаптации к анизотропным щеткам обычного, скалярного алгоритма Схойтенса–Флира для расчета профиля плотности сегментов – зависимость взаимодействия от взаимной ориентации сегментов. Эта трудность была преодолена в работе [8] с помощью разложения обеих функций, подлежащих самосогласованию, на следующие компоненты по числу возможных направлений: \odot – направление от плоскости прививки (x увеличивается на единицу), \otimes – направление к плоскости прививки (x уменьшается), $+$ – четыре направления, параллельных плоскости прививки (значение x не меняется). Это можно условно выразить схемой

$$\begin{aligned} \rho(x) &\longrightarrow (\rho^\odot(x), \rho^+(x), \rho^\otimes(x)); \\ U(x) &\longrightarrow (U^\odot(x), U^+(x), U^\otimes(x)) \end{aligned}$$

Здесь ρ^\odot и ρ^\otimes соответствуют доле сегментов слоя x , “уходящих” из слоя x или “от”, или “к” плоскости прививки соответственно, а ρ^+ отвечает доле “остающихся” в слое сегментов. Для каждой компоненты может быть записана своя рекуррентная процедура [8], что позволяет преодолеть основные проблемы расчета по ТСП. Плотность сегментов $\rho(x)$, параметр растяжения цепей в щетке $s_1(x)$ и параметр ориентационного порядка $s_2(x)$ могут быть вычислены по следующим очевидным формулам:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \rho^\odot(x) + \rho^+(x) + \rho^\otimes(x) \\ s_1(x) &= \langle \cos \vartheta(x) \rangle = \frac{\rho^\odot(x) - \rho^\otimes(x)}{\rho(x)} \\ s_2(x) &= \frac{3}{2} \langle \cos^2 \vartheta(x) \rangle - \frac{1}{2} = \frac{3\rho^\odot(x) + \rho^\otimes(x)}{2\rho(x)} - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\vartheta(x)$ – угол между направлением сегмента и нормалью к плоскости прививки в слое x .

Численные процедуры

Дальнейшая задача – минимизация свободной энергии F . Процедура минимизации – это всегда процедура “падения” из точки, соответствующей начальной итерации, в ближайший к этой точке минимум: мы как бы строим последовательность (неравновесных) точек с монотонно уменьшающимся значением свободной энергии. В пределе данной процедуры получается (равновесная в случае глобального минимума, в противном случае – метастабильная) точка, соответствующая локальному минимуму, вблизи которого находилась

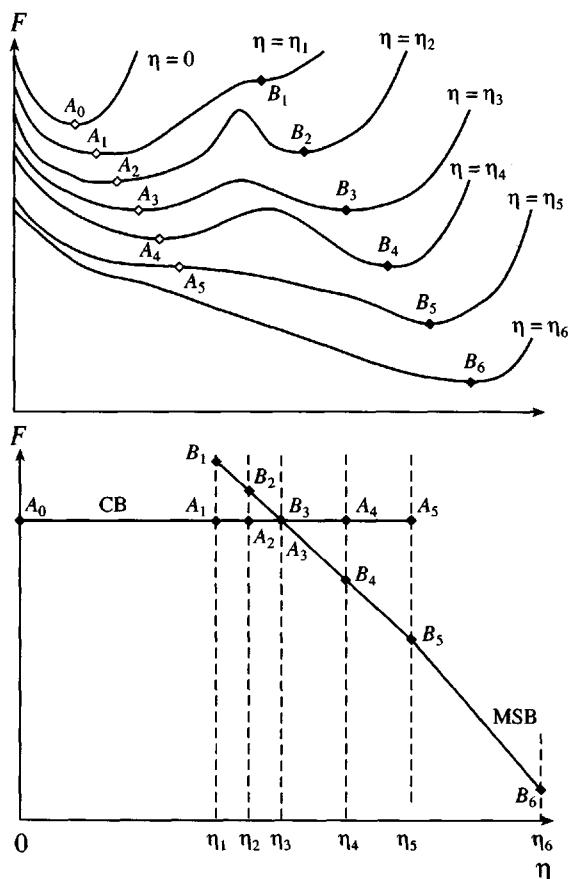


Рис. 2. Условное изображение профилей свободной энергии при наличии двух возможных состояний (СВ/МСБ) и соответствующих им кривых свободной энергии при изменении параметра η .

начальная точка данного итерационного процесса. (Напомним, что “точкой” в данном случае является комбинация пары функций – распределения сегментов и потенциала среднего поля. В решеточных моделях обе эти функции сводятся к набору своих значений для целых значений x , а функционал свободной энергии в математическом пространстве пар функций сводится к функции многих, реально несколько тысяч, независимых переменных – значений двух этих функций при целых x). Поэтому важно помнить, что процедура минимизации свободной энергии в ходе численной процедуры может, в зависимости от начального приближения, приводить не только к глобальному минимуму, но и к локальным минимумам. Часто это обстоятельство рассматривается как недостаток численных методов. Напротив, как и ранее [8–11], мы будем использовать эту возможность для анализа не только равновесных, но и метастабильных состояний. Остановимся на используемом подходе подробнее.

Пусть известно решение, соответствующее минимуму свободной энергии (глобальному или локальному) при данном наборе начальных данных (т.е. параметров системы – N , σ , χ , η , позиции сжимающей стенки H и т.д.). И пусть в эти начальные данные вносится небольшое возмущение: или немного увеличивается η (уменьшается температура), или меняется позиция сжимающей стенки (меняется давление), или еще что-то. Тогда немного деформируется профиль функционала свободной энергии, и прежнее решение уже не будет точно указывать на новый минимум свободной энергии, но можно ожидать, что оно окажется вблизи него (в той же “яме”) и не “перепрыгнет” в район другого минимума. Поэтому, если взять прежнее решение в качестве начального приближения для процедуры минимизации, то должно получиться решение, которое соответствует новому положению минимума свободной энергии и лишь немного отличается от прежнего. Следовательно, плавно меняя начальные данные, мы плавно меняем решение.

При такой деформации профиля функционала свободной энергии может случиться (в точке фазового перехода) изменение “статуса” данного минимума: он может из глобального стать локальным (или наоборот). В этом случае (в точке фазового перехода) одновременно меняется “статус” решения: из равновесного оно превращается в метастабильное (или наоборот), поскольку при такой постепенной деформации, очевидно, сохраняется определенный, соответствующий данному минимуму свободной энергии тип (например, СВ или НЛС) решения; мы как бы не замечаем возможного наличия иных решений. Такая ситуация нарушается лишь в точке вырождения в нуль локального минимума (т.е. попадания на спинодаль), когда прежний тип решения уже просто не существует. Тогда мы попадаем в совершенно иной (обычно глобальный) минимум с решением, резко отличным от начальной итерации.

Рассмотрим для примера какую-нибудь типичную диаграмму свободной энергии, скажем, для, СВ- и МСБ-состояний в зависимости от какого-то варьируемого параметра, для определенности η (рис. 2).

При $\eta = 0$ существует лишь один минимум F , соответствующий СВ-состоянию, – точка A_0 . После этого начинаем увеличивать η от нуля в сторону больших η , двигаясь по кривой A_0A_5 вслед за СВ-минимумом функционала F .

При некотором значении η_1 (в точке A_1) происходит первое событие – у профиля функционала свободной энергии F появляется второй минимум,

соответствующий другому, пока метастабильному типу решения – MSB (точка B_1). При дальнейшем росте $\eta = \eta_2$ второй минимум (точка B_2) постепенно увеличивается (в этот момент мы в точке A_2), и при некотором η_3 происходит еще одно событие – значения F в двух указанных минимумах (точки A_3 и B_3) сравниваются, это точка фазового перехода. Но эти события “глобальные”, их можно было бы увидеть только, если бы мы могли обозреть функционал F как целое. При движении вслед за одним конкретным локальным минимумом они остаются незамеченными, ведь при изменении η мы все время оставались вблизи СВ-минимума и получали раз за разом решения СВ-типа. Дальнейший рост $\eta = \eta_4$ приводит к смене “статуса” обоих минимумов – MSB-минимум становится глобальным (точка B_4), а СВ-минимум, в котором мы по-прежнему остаемся, – локальным (точка A_4). В точке A_5 при некотором η_5 локальный СВ-минимум вырождается в нуль (эта точка находится на спинодали), после чего мы по необходимости попадаем уже в другой минимум, соответствующий решению MSB-типа, т.е. в точку B_5 . Таким образом, достижение спинодали (точка A_5) является самым заметным “локальным” событием, которое мы не можем не увидеть – в ней решения определенного типа пропадают.

Аналогичная картина наблюдается и для MSB-решений. Пусть для некоторого достаточно большого η_6 , где есть только один минимум F , мы нашли соответствующее решение MSB-типа – точку B_6 . При уменьшении η мы продолжаем получать решения MSB-типа, при этом проходим мимо двух “глобальных” событий: появления при η_5 второго минимума F (точка A_5), соответствующего СВ-типу решения (в данный момент мы в точке B_5), и точки фазового перехода первого рода, в которой значения F в обоих минимумах (точки B_3 и A_3) сравниваются. И снова наиболее заметным “локальным” событием становится достижение при $\eta = \eta_1$ спинодали (точка B_1), когда MSB-минимум вырождается в нуль и мы попадаем в совершенно иной минимум, соответствующий СВ-типу решений, – в точку A_1 .

Все “глобальные” события мы восстанавливаем ретроспективно, строя на одном графике зависимости $F(\eta)$ для обоих процессов – движений вслед за СВ- или MSB-минимумами. Эти две кривые на рис. 2 позволяют нам, в частности, найти точку фазового перехода, как точку пересечения соответствующих ветвей на диаграмме $F(\eta)$, но надо помнить, что данная точка “локально” ничем не примечательна.

По сути дела, изложенная методика “слежения” за конкретным локальным минимумом – единственный способ получения новых состояний: мы в принципе не можем обозреть профиль функционала свободной энергии как чего-то целого на предмет присутствия в нем различных минимумов. Но мы можем, постепенно меняя те или иные параметры системы, “загонять” исследуемую систему в ситуацию, где прежнего типа решений уже нет, и смотреть за тем, какой новый тип решения проявит себя в этом случае. Таким способом и были обнаружены все типы решений, условно изображенные на рис. 1.

Здесь уместно сделать одно замечание. ТСП в принципе не позволяет даже оценивать кинетические аспекты переходов. Однако используемый метод может помочь в прогнозировании динамического поведения реальных физических систем в следующем отношении. Постепенное изменение параметров системы имитирует некий квазистатический процесс (охлаждение, сжатие и т.п.), когда исследуемая система мелкими шагами переходит от одного состояния в другое близкое состояние, и который может проходить в реальной системе. При этом также могут быть переходы через точки фазовых переходов в область метастабильных состояний, вплоть до достижения спинодали. (Разумеется, в реальной системе существуют крупномасштабные флуктуации, которые никак не учитываются в ТСП и которые сильно усложняют достижение спинодали.) Все это позволяет нам по результатам расчетов делать прогнозы не только о возможных состояниях в изучаемой системе, но и прогнозы о возможных процессах, с помощью которых те или иные состояния могут быть получены или разрушены.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Плотные состояния в щетке, т.е. “сухие” щетки, могут быть получены разными способами.

1. Щетка может быть помещена в сильный осадитель с параметром Флори $\chi \geq 0.5$. Фактически это означает высушивание щетки. Мы будем изучать систему с $\chi = 4$ и двумя разными $\sigma = 0.1$ и 0.04 . Плотность сегментов в щетке практически постоянна: $p(x) \approx 0.999$. Для расчета характеристик такой системы используется алгоритм [8].

2. Щетка может быть сжата непроницаемой плоскостью $x = H$, параллельной плоскости прививки – “отжим” растворителя. Чтобы исключить влияние плохого растворителя на коллапс, будем рассматривать случай хорошего (термического) растворителя с $\chi = 0$. Три параметра σ , H и N нужно выбрать так, чтобы получить высокую

плотность сегментов в щетке. Мы будем рассматривать два варианта: $\sigma = 0.04$, $H = 10$ и $\sigma = 0.1$, $H = 25$. В обоих вариантах $N = 249$. Плотность сегментов в щетке практически постоянна: $p(x) \approx 0.996$. Для расчетов такой системы используется алгоритм [9].

3. Щетка может быть сжата другой щеткой. Вторая щетка привита к плоскости $x = 2H$ и ориентирована навстречу первой. Здесь также будет рассматриваться случай хорошего растворителя, $\chi = 0$. Три параметра σ , H и N , совпадающие для обеих щеток, должны быть выбраны, чтобы получить высокую плотность в щетке. Будем рассматривать системы с теми же параметрами, что и в предыдущем случае. Суммарная плотность сегментов в щетке практически постоянна и равна $p(x) \approx 0.996$. Для расчетов в этой системе используется алгоритм [10].

В дальнейшем, для краткости, мы будем называть эти разновидности плотных состояний в щетке система 1 и соответственно системы 2 и 3. Анализ профилей плотности показывает, что они практически не зависят от энергии ориентационных взаимодействий, η . Эти "общие" для всех η профили плотности специально помечены на рис. 3 и 4.

В отсутствие энергии анизотропного взаимодействия, т.е. при $\eta = 0$, мы имеем сухую СВ-щетку. С ростом η должен осуществиться переход в ЖК-состояние, который и будем изучать. На рис. 3 и 4 показаны последовательности профилей параметра порядка s_2 , полученные при последовательном изменении энергии анизотропного взаимодействия η для систем 2 и 3 соответственно. Систему 1 более подробно исследовали в работе [11]. Параметр порядка s_2 определяется вдоль оси x формулой (3).

Следовательно, $s_2 > 0$ соответствует гомеотропному ЖК-состоянию (HLC, см. также рис. 1б), $s_2 < 0$ – планарному ЖК-состоянию (PLC, рис. 1д), а $s_2 \approx 0$ – неупорядоченной обычной щетке (СВ, рис. 1а).

На рис. 3 и 4 представлен набор профилей параметра порядка s_2 при последовательном изменении η для щеток, отличающихся плотностью прививки: $\sigma = 0.1$ на рис. 3а, 4а и $\sigma = 0.04$ на рис. 3б, 4б.

Как уже было сказано выше, согласно теоретическим оценкам [12, 13], когда энергия анизотропных взаимодействий η велика, равновесным является HLC-состояние с большим положительным значением s_2 . В зависимости от плотности прививки ЖК-упорядочение может проходить как скачком (при малых σ), так и непрерывно

(при больших σ). Согласно оценкам [12, 13], пограничным значением между этими двумя режимами является $\sigma^* \approx 0.089$ (для модели щетки на простой кубической решетке). Таким образом, на рис. 3а, 4а следует ожидать непрерывного возрастания s_2 при возрастании η (здесь $\sigma > \sigma^*$), но на рис. 3б, 4б, где $\sigma < \sigma^*$, следует ожидать при некотором η скачка профилей параметра порядка s_2 .

Из рис. 3а и 4а хорошо видно, что полученные результаты при достаточно больших плотностях прививки $\sigma = 0.1 > \sigma^*$ в общем подтверждают эту картину и добавляют к ней ряд новых деталей. При $\eta \approx 0$ параметр порядка s_2 очень мал вдоль всей щетки, он принимает небольшие отрицательные значения вблизи внутренней и наружной границ щетки и небольшие положительные значения в остальной части щетки.

С возрастанием энергии η все кривые s_2 постепенно сдвигаются в сторону больших значений s_2 . При достаточно больших η профили параметра порядка принимают форму ступеньки, в которой $s_2 \rightarrow 1$. Таким образом, постепенное увеличение η приводит к постепенному формированию классического HLC-состояния.

Теперь рассмотрим случай относительно малых плотностей прививки (рис. 3б, 4б, $\sigma = 0.04$). Пока η мало, кривые $s_2(x)$ не отличаются от аналогичных кривых рис. 3а и 4а. Но при возрастании η изменение профилей s_2 на рис. 3б и 4б становится противоположным. Эти кривые постепенно сдвигаются в отрицательную область. При больших η кривые $s_2(x)$ принимают форму прямоугольной ямы со значением s_2 , стремящимся к $(-1/2)$. Все это означает появление PLC-порядка в данной системе.

Подведем итог: в зависимости от плотности прививки σ мы получили два различных типа ЖК-состояния: гомеотропное (HLC) при больших σ и планарное (PLC) при малых σ .

Попытаемся теперь получить иной тип порядка в каждом случае. Для этого возьмем распределение, полученное при $\sigma = 0.1$ и большой энергии η , подставим искусственно в него значение $\sigma = 0.04$, возьмем это распределение в качестве начальной точки и заново минимизируем свободную энергию. Таким путем мы начинаем процесс вблизи того локального минимума, который уже был получен для другого значения $\sigma = 0.1$, поэтому минимизация свободной энергии может оставить решение в том же самом минимуме, но уже для другой плотности прививки $\sigma = 0.04$. (В разделе "Модель" мы подробно останавливались на поисках решений в аналогичных ситуациях.) Проделаем (с точностью дооборот) аналогичную процедуру для

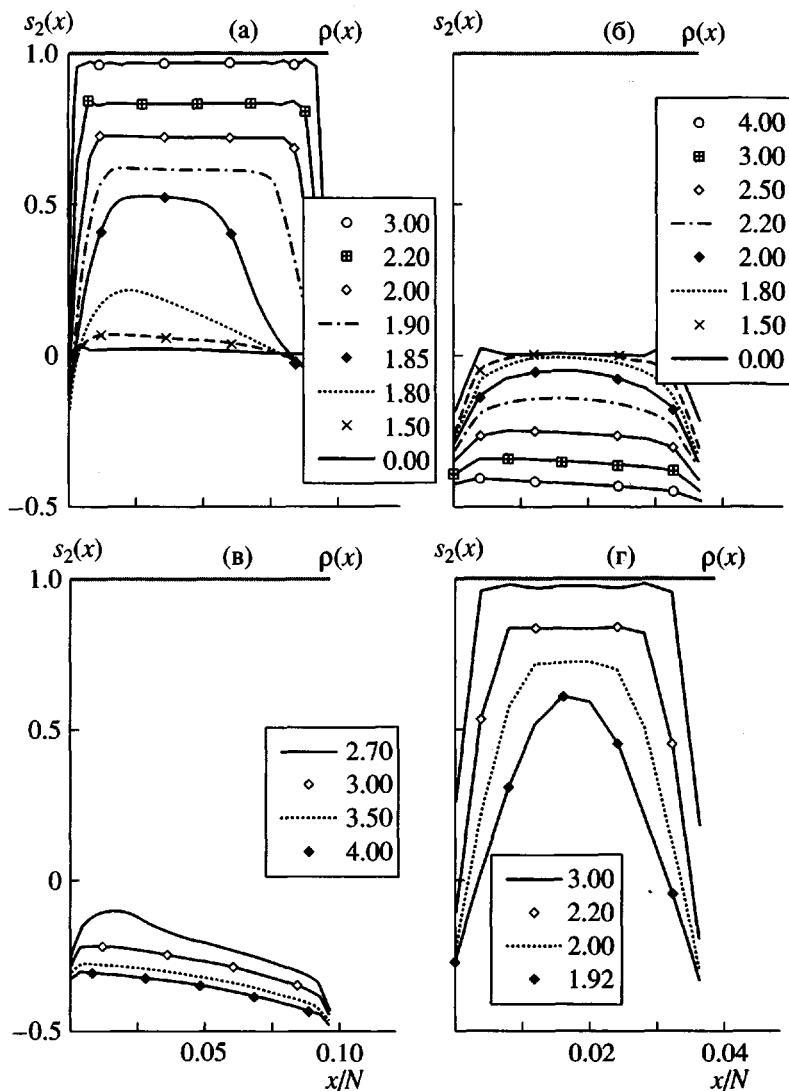


Рис. 3. Система 2 (щетка сжатая непроницаемой плоскостью). Изменение профилей ориентационного параметра порядка $s_2(x)$ при изменении энергии анизотропных взаимодействий η для высоких (а, в) и низких (б, г) плотностей прививки. Кривые на рис. в и г получены изменением значения плотности прививки σ в распределениях на рис. а, б соответственно (пояснения в тексте). Здесь также представлены профили плотности $\rho(x)$. Эта кривая является общей для всех η . $\sigma = 0.1$ (а, в) и 0.04 (б, г); $N = 249$, $\chi = 0$, $H = 10$. Числа в рамках – значения η .

PLC-состояния, полученного при $\sigma = 0.04$ и большой энергии η , чтобы получить PLC-профиль при $\sigma = 0.1$.

Как показали расчеты, эти предположения (по крайней мере при больших η) оправданы, т.е. изменение σ не меняет тип упорядочения: щетка сохраняет структуру, имеющуюся при начальной итерации. Таким образом, мы получаем (при достаточно больших η) HLC-состояние при $\sigma = 0.04$ и PLC-состояние при $\sigma = 0.1$. Теперь можно, уменьшая η , изучать эволюцию профилей парамет-

ра порядка. Эти данные представлены на рис. 3в, 4в для $\sigma = 0.1$ и 3г, 4г для $\sigma = 0.04$.

Данные рис. 3 и 4 получены для систем 2 и 3. Аналогичные данные для системы 1 здесь для экономии места не приводятся, поскольку, во-первых, их можно найти в статье [11] и, во-вторых, они почти полностью аналогичны данным рис. 3. Можно видеть, что поведение сухих щеток не зависит от способа формирования плотной структуры.

Данные рис. 3, 4 и работы [11] показывают, что при любых σ и при достаточно больших η

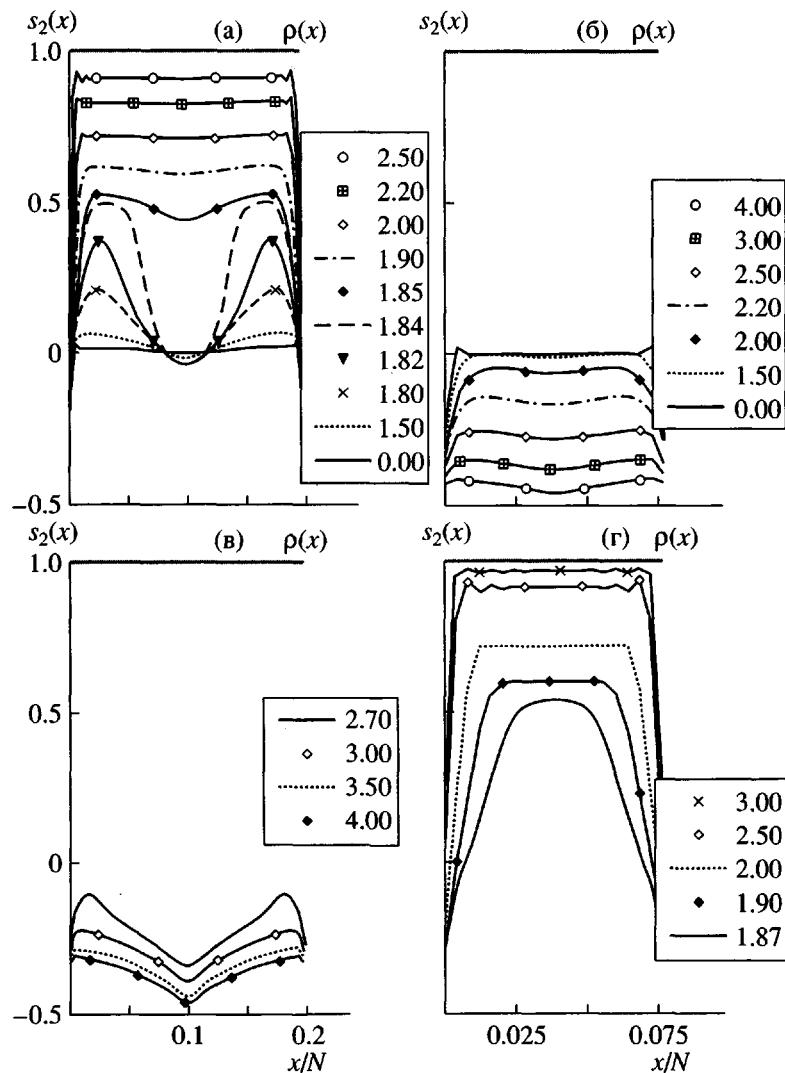


Рис. 4. Система 3 (две встречные щетки). То же, что и на рис. 2.
 $\sigma = 0.1$ (а, в) и 0.04 (б, г); $N = 249$, $\chi = 0$, $H = 10$. Числа в рамках – значения η .

присутствуют оба типа состояний. Для анализа стабильных и метастабильных состояний и переходов между ними рассмотрим их свободные энергии, $F = F(\eta)$, а также средние значения параметра порядка $\langle s_2 \rangle = \langle s_2(\eta) \rangle$ в щетке. Эти данные представлены на рис. 5 для системы 3 (результаты для систем 1, 2 практически полностью копируют приведенные на рис. 5 и поэтому опущены, см. также работу [11]). Кривые, полученные при большой плотности прививки, показаны штриховыми линиями, а при низкой плотности прививки – сплошной.

На рис. 5 для обеих зависимостей $F(\eta)$ и $\langle s_2(\eta) \rangle$ между штриховыми и сплошными линиями (т.е. между зависимостями при высокой и низкой

плотности прививки) есть сходства и отличия. Вначале рассмотрим сходства.

Легко увидеть, что все кривые на рис. 5 распадаются на три ветви, которые соответствуют трем разным состояниям.

Ветвь СВ (неупорядоченное состояние) при малых энергиях η . Свободная энергия практически постоянна, $F = \text{const}(\eta)$, значения $\langle s_2 \rangle$ малы.

Ветвь НЛС. Значения $\langle s_2 \rangle$ положительны и стремятся к единице при увеличении η . Свободная энергия уменьшается с ростом η . При больших η зависимость $F = F(\eta)$ практически линейна с равным ($-1/2$) наклоном прямой из-за третьего слагаемого в уравнении (2).

Ветвь PLC. Значения $\langle s_2 \rangle$ отрицательны и стремятся к росту η к $(-1/2)$. Свободная энергия уменьшается с повышением η . При больших η зависимость $F = F(\eta)$ практически линейна с равным $(-1/8)$ наклоном прямой.

Важно отметить, что как для большой плотности прививки ($\sigma > \sigma^*$, штриховые линии на рис. 5), так и для малой ($\sigma < \sigma^*$, сплошные линии) HLC-ветвь на кривых $F(\eta)$ расположена ниже PLC-ветви. Говоря другими словами, гомеотропный порядок соответствует равновесному состоянию, а планарный – метастабильному. Тем не менее при достаточно больших энергиях η PLC-состояния существуют при всех σ , сколь бы велики они ни были.

Теперь рассмотрим отличия между сплошными и штриховыми кривыми на рис. 5. Эти отличия, как мы увидим ниже, определяют различные типы упорядочения щеток при высокой (штриховые линии) и низкой (сплошные линии) плотности прививки.

Как следует из рис. 5, при возрастании η СВ-ветвь зависимостей $F(\eta)$ или $\langle s_2(\eta) \rangle$ непрерывно переходит в одну из двух ЖК-ветвей, а именно, в HLC-ветвь при большой плотности прививки и в PLC-ветвь при низкой.

Переход от неупорядоченной щетки к иному типу ЖК-состояний не является непрерывным и содержит ряд особенностей. В частности, в случае высокой плотности прививки (штриховые линии) PLC-ветвь не соединяется ни с СВ-ветвью, ни с HLC-ветвью. Даже для зависимостей $F(\eta)$ имеется ненулевой зазор по η между PLC и другими ветвями. Согласно расчетам, получить PLC-состояние в этом случае возможно лишь при очень больших значениях энергии ориентационного взаимодействия η .

При низкой плотности прививки (сплошные линии на кривых $F(\eta)$) есть пересечение между СВ-ветвью и HLC-ветвью $F(\eta)$. Такое пересечение и существование “переохлажденных” и “перегретых” состояний типично для фазовых переходов первого рода. Скачок значения $\langle s_2 \rangle$ в той же точке также служит свидетельством в эту пользу.

Интересно, что имеет место и промежуточная ситуация, когда сочетаются особенности, хоть и не столь ярко выраженные, обоих переходов. Данная ситуация возникает при промежуточных значениях плотности прививки, когда σ все еще меньше σ^* , но уже довольно близка к этому критическому значению (см. рис. 6 с $\sigma = 0.075$ для случая системы 1; случаи систем 2 и 3 полностью аналогичны и потому для краткости пропущены).

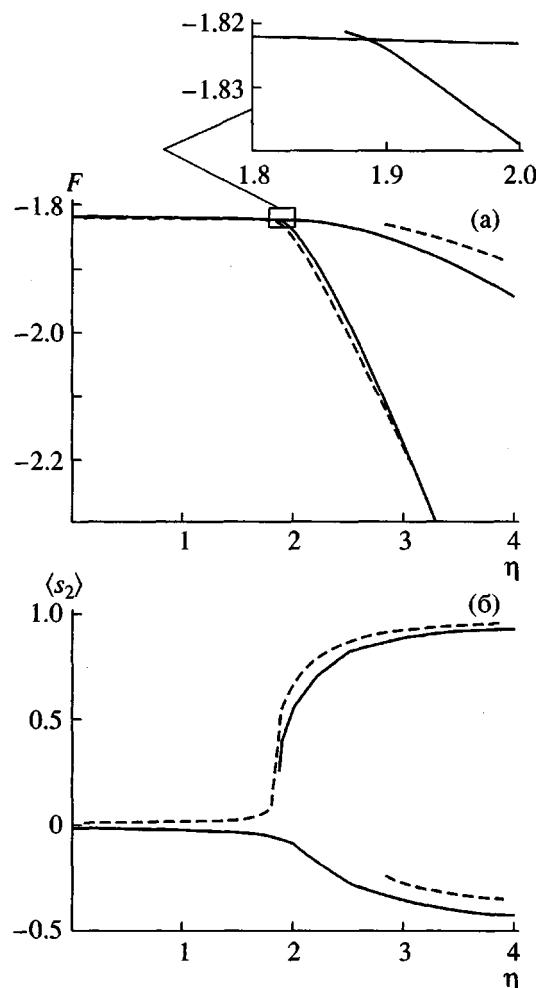


Рис. 5. Система 3 (данные для систем 1 и 2 аналогичны). Свободная энергия на сегмент F (а) и средний параметр порядка $\langle s_2 \rangle$ (б) для значений $\sigma = 0.1$ (штриховые линии) и 0.04 (сплошные) при изменении энергии η . $N = 200$, $\chi = 4$.

Переход от СВ-к HLC-ветви все еще является фазовым переходом первого рода (что хорошо видно на вставке в укрупненном масштабе области вокруг точки перехода). В то же время между СВ-и PLC-ветвью появляется разрыв по η . Это значит, что при непрерывном возрастании η происходит переход от неупорядоченного состояния к гомеотропному, а не к планарному.

Интересно следующее замечание. Если мы вначале увеличиваем энергию η (уменьшая температуру), а затем либо ухудшаем качество растворителя [8], либо сжимаем щетку как стенкой [9], так и другой щеткой [10], мы всегда получаем гомеотропную ЖК-щетку. Однако, если мы проделаем все в обратном порядке (т.е. вначале при $\eta \sim 0$ или сожмем щетку или осадим ее плохим растворителем и лишь затем увеличим η), то можем получить в результате, в зависимости от

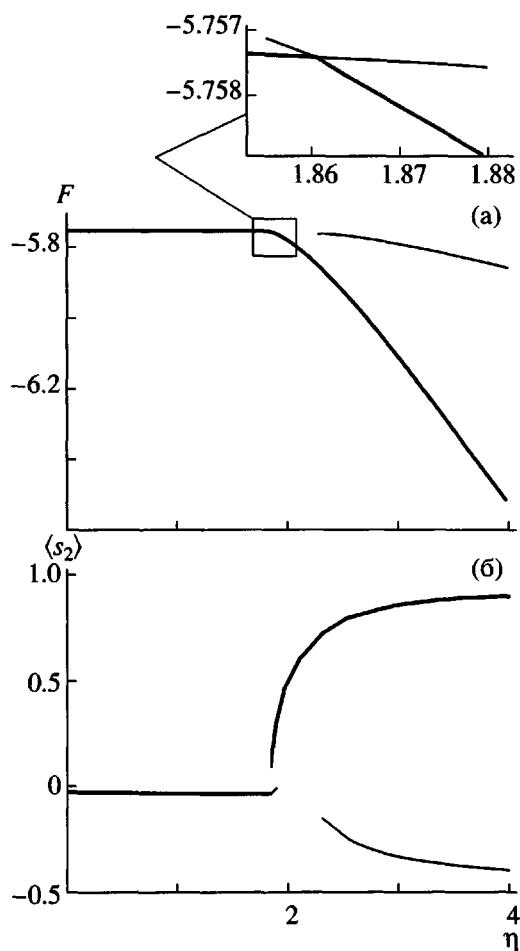


Рис. 6. Система 1 (данные для систем 2 и 3 аналогичны). Свободная энергия на сегмент F (а) и средний параметр порядка $\langle s_2 \rangle$ (б) при изменении энергии η . $\sigma = 0.075$, $N = 200$, $\chi = 4$.

плотности прививки, как HLC-, так и PLC-состояния.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ PLC-СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим разрушение PLC-структуры в системе 1 при помещении щетки в хороший растворитель. Для случая систем 2 и 3, в которых растворитель полагается хорошим, проанализируем переход к свободной щетке при удалении сжимающей плоскости. Сначала рассмотрим стабильность систем 2 и 3 при постепенном удалении сжимающей плоскости (система 2) или второй щетки (система 3) от плоскости прививки. Начнем с системы 2, для системы 3 ситуация аналогична.

На рис. 7 показано изменение профилей плотности и параметра порядка для системы 2 (щетка, сжатая плоскостью) при увеличении расстояния

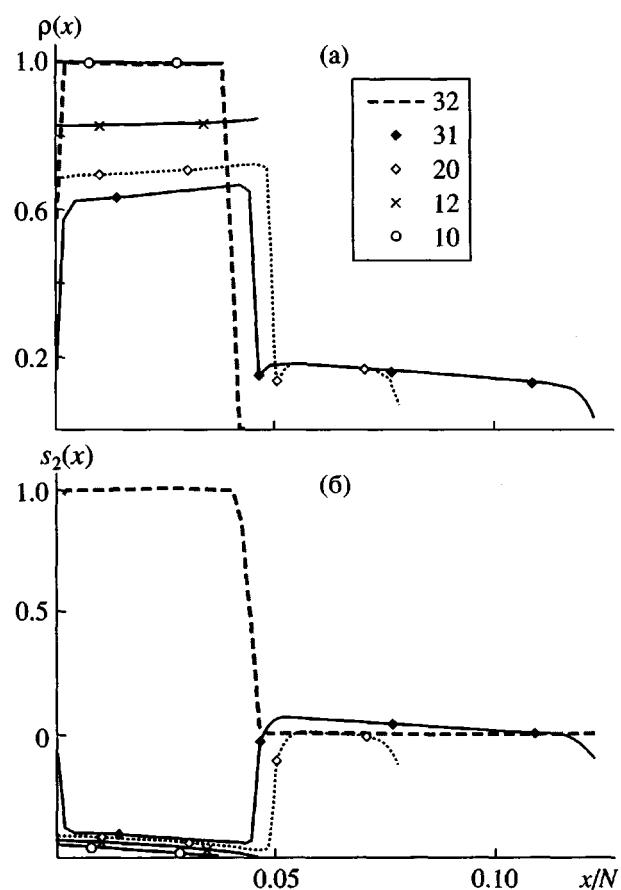


Рис. 7. Система 2 (щетка, сжатая непроницаемой плоскостью). Изменение PLC-состояния в хорошем растворителе при увеличении расстояния H . $N = 249$, $\chi = 0.1$, $\eta = 8$. Числа в рамке – значения H .

H между плоскостью прививки и сжимающей плоскостью. Параметр анизотропного взаимодействия выбран довольно большим, $\eta = 8$, параметр Флори $\chi = 0.1$. Конечная (правая) точка каждой кривой указывает на положение сжимающей плоскости.

Мы начинаем с положения $H = 10$, которое соответствует кривым рис. 3б, если там энергию η довести до $\eta = 8$. Возрастание расстояния H приводит к уменьшению плотности сегментов, но сам профиль плотности пока сохраняет форму ступеньки. Этот процесс продолжается с ростом H . При некотором $H \sim 15$ щетка начинает расслаиваться на две микрофазы, и при дальнейшем увеличении расстояния H этот эффект становится все заметнее. Внутренний субслой находится в PLC-состоянии, наружный субслой представляет собой обычновенную неупорядоченную щетку. Мы будем в дальнейшем называть такой режим планарная микросегрегированная щетка (planar

microsegregated brush – PMSB). Схема этого нового состояния представлена на рис. 1е. С ростом H внешний СВ-субслой увеличивается, а внутренний PLC-субслой уменьшается.

При $H = 32$ PLC-состояние разрушается и система переходит в стабильное HLC-состояние, соответствующая кривая на рис. 7 показана штриховой линией. Таким образом, переход системы из упорядоченного метастабильного PLC-состояния в упорядоченное стабильное HLC-состояние происходит через неупорядоченное состояние.

При $\eta = 8$ и $\chi = 0.1$ наличие сжимающей плоскости для поддержания PLC-состояния абсолютно необходимо. Тем не менее, если сделать параметр анизотропных взаимодействий достаточно большим, $\eta \geq 9$, то даже при $\chi = 0$ удается полностью удалить сжимающую плоскость, т.е. щетка сможет удерживаться в PLC (точнее в PMSB) режиме самостоятельно. Значение этой энергии при изменении длины цепочки меняется мало.

Возьмем теперь конечное PLC-состояние системы 1 с довольно большой энергией $\eta = 8$ и начнем понижать параметр Флори от $\chi = 4$ вниз (рис. 8). Мы уже знаем (рис. 7), что при $\chi = 0.1$ эта система распадается. Поэтому должно существовать некоторое пороговое значение $\chi = \chi^*$, ниже которого PLC-состояние не существует. Из рис. 8 видно, что PLC-режим существует вплоть до $\chi = 0.12$. При $\chi = 0.11$ он распадается. Аналогичная картина имеет место и при других $\eta < 9$: для каждого значения η имеется такое минимальное значение χ^* , что для $\chi < \chi^*$ PLC-состояние не может существовать, а при $\chi > \chi^*$ может. На этой границе в пределах $4 < \eta < 9$ величина $\chi^* + \eta/8$ (см. формулу (2) с $s_2 \approx -0.5$) примерно постоянна и несколько больше единицы.

ЩЕТКА В PMSB-СОСТОЯНИИ

Как видно из рис. 7 и 8, в PLC-состоянии может находиться не вся щетка, а только ее часть, формирующая внутренний PLC-субслой. При этом снаружи возникает второй субслой, образующий обыкновенную щетку. Щетка становится двухфазной. Это состояние сильно напоминает уже изученную ранее [8] гомеотропную микросегрегированную щетку (MSB, рис. 1в) и потому мы его по аналогии назвали планарная микросегрегированная щетка (PMSB, рис. 1е).

Рассмотрим основные характеристики щетки в режиме PMSB. Для примера возьмем PLC-щетку с $\eta = 8$ и $\chi = 0.15$, что соответствует одной из кривых на рис. 8. Из рис. 8а, где показаны профили плотности щеток $\rho(x)$, ясно, что внутренний субслой является плотным, а наружный – рых-

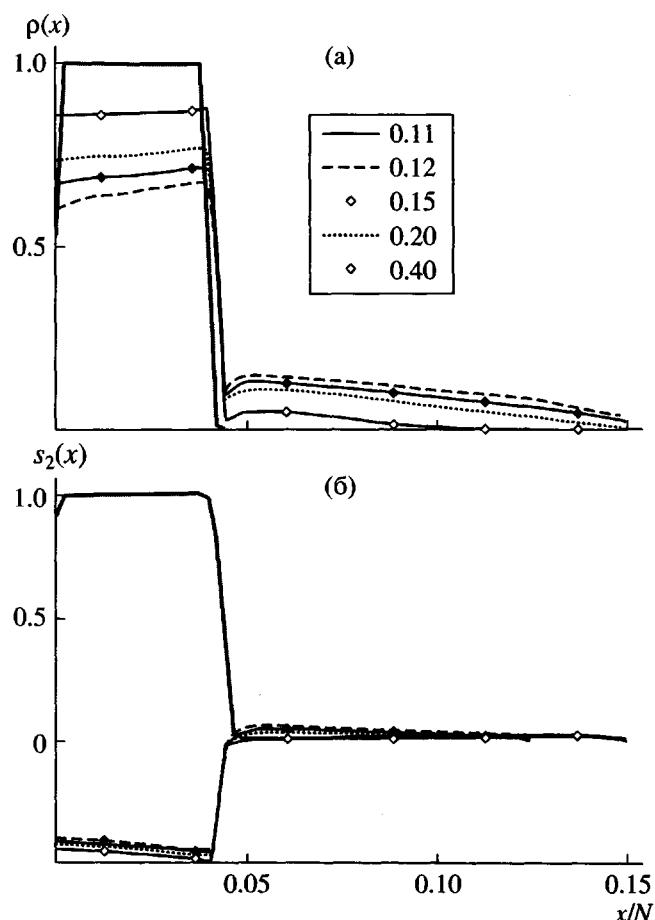


Рис. 8. Система 1 (щетка в сильном осадителе). Изменение PLC-состояния при улучшении качества растворителя (уменьшении параметра Флори χ). $N = 249$, $\eta = 8$. Числа в рамке – значения χ .

лым, набухшим субслоем. Из рис. 8б, на котором показан параметр ориентационного порядка s_2 , следует, что внутренний субслой упорядочен в планарную структуру, а наружный почти не упорядочен, как всегда в СВ-состоянии. На рис. 9 для тех же значений $\eta = 8$ и $\chi = 0.15$ показаны дополнительные характеристики щетки в PMSB-состоянии: растяжение цепей $s_1 = \langle \cos \psi \rangle$, формула (3) и распределение свободных концов $g(x)$. Из рис. 9а хорошо видно, что цепочки в PLC-слое, исключая две небольшие области вблизи краев, растянуты очень слабо, даже слабее, чем в наружном набухшем субслое. Наконец, распределение свободных концов, $g(x)$, имеет два максимума (рис. 9б). Первый, очень резкий максимум совпадает с внешней границей PLC-субслоя. Второй, более размытый, находится в наружном субслое и типичен для обыкновенных щеток. Любопытно, что это утверждение остается верным и для щеток, составленных из цепочек с индуцированной жесткостью, которые здесь отдельно не исследуются.

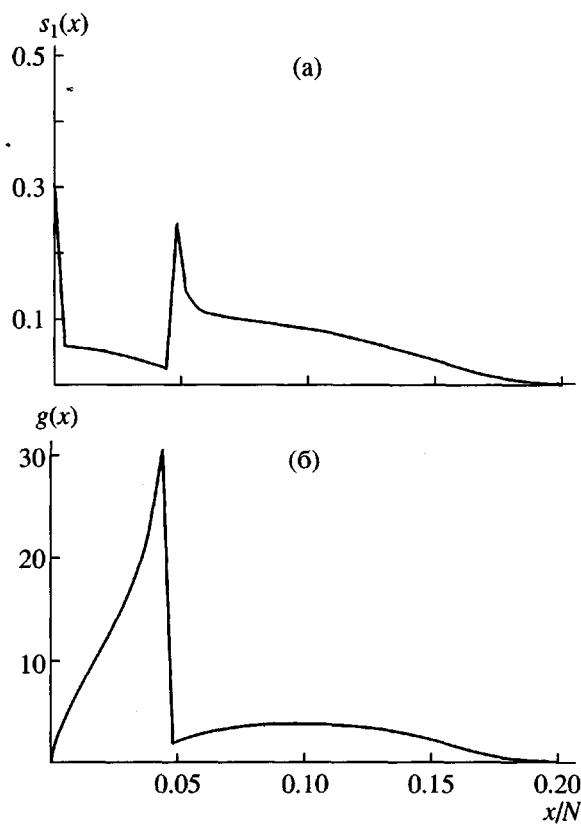


Рис. 9. Характеристики PMSB-состояния: а – расстояние цепочек $s_1(x)$; б – распределение свободных концов $g(x)$. $N = 249$, $\chi = 0.15$, $\eta = 8$.

В гомеотропном случае [8] у таких щеток во внутреннем субслое имеются два максимума у обеих границ HLC-субслоя. Но при планарной упаковке и у таких щеток остается во внутреннем субслое только максимум у наружной границы субслоя.

Попытаемся разобраться с внутренней структурой PMSB-состояния. Аналогично работе [8] рассмотрим отдельно цепочки со свободными концами внутри плотного PLC-слоя (внутренние цепочки) и со свободными концами в наружном CB-слое (проходные цепочки). На рис. 10 показаны характеристики для каждой из этих двух групп цепочек порознь. На этом рисунке индексом I (inner) помечены данные, вычисленные только для внутренних цепочек, индексом P (passed) – для проходных и индексом S (sum) – обычные данные по всем цепочкам. Из рис. 10а видно, что проходные цепочки целиком определяют профиль плотности в CB-субслое. Плотность сегментов проходных цепочек во внутреннем субслое невелика, являясь довеском к плотности внутренних цепочек. Но вблизи наружной границы PLC-субслоя плотность проходных цепочек резко нарастает,

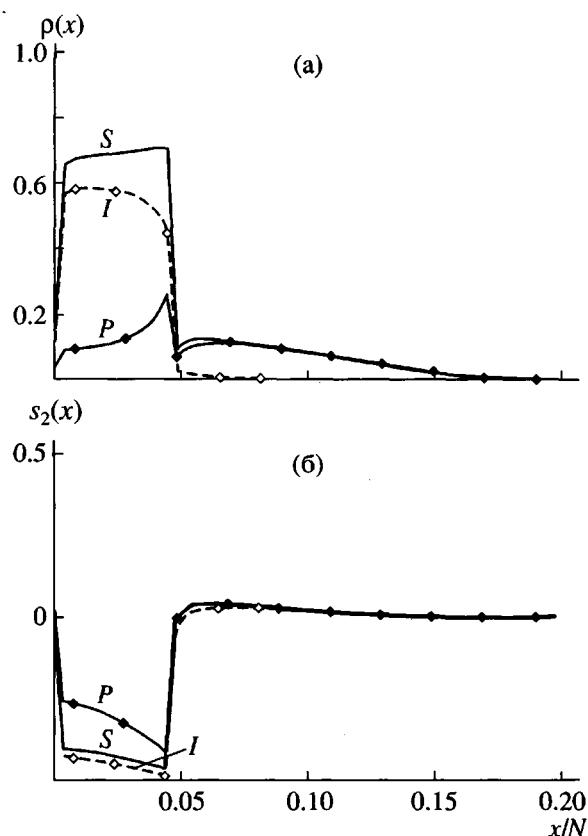


Рис. 10. Частичные характеристики PMSB-состояния: а – профиль плотности $\rho(x)$, б – параметр ориентационного порядка $s_2(x)$ для внутренних, для проходных цепочек и для всей щетки. $N = 249$, $\chi = 0.15$, $\eta = 8$.

почти сравниваясь с плотностью внутренних цепочек. Проходные цепочки как бы налипают снаружи на PLC-субслой, сформированный внутренними цепочками. Параметр порядка обеих групп цепочек в PLC-субслое (рис. 10б) остается отрицательным, но все же проходные цепочки заметно менее упорядочены, чем внутренние.

На основании данного анализа можно утверждать, что при формировании PMSB-структуры цепочки фактически разделяются на две группы (проходные и внутренние), которые в основном и отвечают за “свой” субслой. Частичного PLC-упорядочения всех цепочек в щетке не происходит. Примерное изображение PMSB-состояния (рис. 1е) показано с учетом этого факта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главный результат данной работы состоит в том, что в сухих щетках, образованных содержащими мезогенные группы молекулами, возможны два разных типа ЖК-состояний: гомеотропное (HLC) и планарное (PLC). Свободная энергия щетки

в HLC-состоянии всегда меньше, чем в PLC. Тем не менее при возрастании энергии ориентационного взаимодействия η (при уменьшении температуры) численная процедура минимизации функционала свободной энергии может приводить нас как к одному, так и к другому состоянию в зависимости от плотности прививки, т.е. в зависимости от размера поверхности, приходящейся на каждую цепочку.

Полученные результаты свидетельствуют о важной роли, которую играют обе поверхности (внутренняя и наружная) щетки в установлении того или иного нематического порядка. У внутренней поверхности (у плоскости прививки) и у наружной поверхности щетки, даже при $\eta = 0$, присутствуют два микрослоя с $s_2 < 0$ (рис. 3). Если площадь, приходящаяся на одну цепочку $\Sigma = 1/\sigma$, велика (т.е. мала плотность прививки), влияние этих поверхностей становится столь значительным, что при возрастании η система как целое переходит в метастабильное PLC-состояние. В этом случае переход от неупорядоченного состояния в гомеотропное является фазовым переходом первого рода и сопровождается значительным переупорядочением рассматриваемой системы. Таким образом, HLC- и CB-состояния оказываются разделенными столь большим потенциальным барьером, что переход в глобальный минимум, которым является HLC-состояние, оказывается сильно затруднен, и системе проще перейти в локальный минимум, которым является PLC-состояние.

Напротив, когда площадь Σ мала (большая плотность прививки), ориентирующее влияние обеих этих поверхностей уменьшается. В результате система переходит из неупорядоченного состояния в HLC. Когда переход в ЖК-состояние при больших σ происходит непрерывно (нефазовым образом), это облегчает переход в режим HLC, но данное условие не является обязательным (рис. 6).

Результаты настоящей работы получены для свободносочлененных цепочек, когда шаги вперед, вбок и назад равновероятны. Учет локальной жесткости цепочек (в частности, запрет шага назад) также проводился, и он не привел к каким-нибудь качественным отличиям по сравнению со свободносочлененными цепочками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
2. Halperin A., Tirrel M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
3. Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T. // Polymer at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
4. Pickett G.T., Witten T.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4569.
5. Колегов Б.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
6. Wijmans C.M. // Copolymers at the Solid-Liquid Interface. Thesis Wageningen, 1994.
7. Mercurieva A.A., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A., Pototskij A. // Macromol. Chem., Theory Simul. 1996. V. 5. № 2. P. 215.
8. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
9. Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 151.
10. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3720.
11. Birshtein T.M., Amoskov V.A. // Computational and Theoretical Polymer Science. 2000. V. 10. № 1–2. P. 159.
12. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.I., Pototskij A.A. // Computational and Theoretical Polymer Science. 1998. V. 8. № 1/2. P. 179.
13. Klushin L.I., Birshtein T.M., Mercurieva A.A. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 5. P. 483.
14. Alexander S. // J. phys. (Paris). 1977. V. 38. № 8. P. 977.
15. De Gennes P.-G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
16. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
17. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
18. Жулина Е.Б., Прямыцын В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
19. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
20. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
21. Амосков В.М., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1198.
22. Scheutjens J.M., Fleer G.J. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 12. P. 1619.
23. Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
24. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
25. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
26. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A. 1959. V. 14. № 10. P. 882.

Homeotropic and Planar Structures in Liquid-Crystalline Polymer Brushes

V. M. Amoskov and T. M. Birshtein

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

Abstract—A theory of polymer systems composed of grafted macromolecules with mesogenic units in the backbone (anisotropic brushes) is formulated within the framework of the mean-field approximation and analyzed using a numerical self-consistent field method. It is shown that two different liquid-crystalline (LC) states, homeotropic and planar, may exist in anisotropic polymer melts. The free energy of a brush in the homeotropic LC state is always lower compared to that in the planar LC state. However, the results of numerical calculations indicate that both states may be realized when the anisotropic interaction energy of the system increases (on cooling). It is demonstrated that both surfaces of the brush structure play an important role in establishing of a particular LC state.