

УДК 541.64.539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ЦЕПЯМИ С ЖЕСТКИМИ СЕГМЕНТАМИ¹

© 2002 г. А. А. Полоцкий, Т. М. Бирштейн, М. Н. Чернявский

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

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Принята в печать 17.12.2001 г.

Рассмотрен лиотропный ЖК-переход в полимерной щетке – слое привитых полимерных цепей, состоящей из свободно-сочлененных жестких сегментов. Показано, что такой переход может быть вызван ухудшением качества растворителя, в который помещена щетка. В зависимости от длины сегмента и плотности прививки переход может идти как фазовый переход первого рода или непрерывно.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерными щетками называют монослои полимерных цепей, привитых за один конец к непроницаемой поверхности с достаточно высокой плотностью прививки. Такие системы встречаются при решении многих задач физики высокомолекулярных соединений, физикохимии поверхности активных веществ, коллоидной химии, биофизики и т.д. (см. обзоры [1–3] и монографию [4]). Широкая распространенность, огромное разнообразие систем и проблем, в которых встречаются полимерные щетки, вызывают непрекращающийся интерес к их исследованию со стороны теоретиков и экспериментаторов.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению закономерностей ЖК-перехода в полимерной щетке, образованной полужесткими цепями и погруженной в растворитель. Следует отметить, что такая работа могла бы быть выполнена значительно раньше. Действительно, теория лиотропного ЖК-перехода в растворах полужестких полимерных цепей начала свое развитие в классических работах Onsager [5] и Flory [6], выполненных около 50 лет назад (также см. более

позднюю работу [7]). Разработка теории полимерных щеток продолжается более 20 лет. Чтобы получить ответ о причинах такой задержки, остановимся на предыстории вопроса.

Первая теоретическая работа по исследованию полимерных щеток из полужестких цепей, способных в растворе образовывать нематическую ЖК-фазу, была выполнена в 1983 г. [8]. Автор этой работы исследовал щетку, образованную цепями из жестких, геометрически анизотропных сегментов и погруженную в растворитель. Результат исследования казался на первый взгляд парадоксальным. Рост концентрации полимера в щетке, обусловленный увеличением плотности прививки цепей, не приводил к фазовому переходу. Наблюдалось лишь постепенное возрастание параметра порядка. Это принципиально отличалось от поведения атермического раствора полимера, в котором именно повышение концентрации вызывает фазовый переход в ориентационно упорядоченное состояние со скачком параметра порядка. Причиной такого поведения полимерной щетки, как это обсуждалось в работе [8], являлся непрерывный рост растяжения цепей и, следовательно, степени порядка в системе при увеличении плотности прививки (см. подробнее работу [9]). Авторам известно из частных сообщений, что к аналогичному выводу приходили и другие группы исследователей. В результате в 1980–90 гг. данное направление не получило дальнейшего развития.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33319 и 01-02-06277), фонда INTAS (грант 99-1852) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (грант 326.28).

E-mail: birshtei@imc.macro.ru (Бирштейн Татьяна Максимовна).

Интерес теоретиков в этот период сместился к изучению термотропного ЖК-перехода, вначале в "сухих" щетках [10], а затем в щетках, погруженных в растворитель [9, 11–16]. Рассматривались щетки, образованные полимерными цепями, содержащими мезогенные группы в главной цепи. Предполагалось, что взаимодействие всех звеньев гибких цепей друг с другом (притяжение) анизотропно, т.е. зависит от их взаимной ориентации. В результате развитой теории было показано, что с ростом энергии анизотропного взаимодействия (разность энергий взаимодействия звеньев при параллельном и перпендикулярном взаимном расположении) в щетке осуществляется фазовый переход в ориентационно упорядоченное ЖК-состояние. При этом щетка коллапсирует, практически полностью вытесняясь из себя растворитель.

Важным результатом, особенно в контексте данного исследования, явился вывод о том, что ЖК-переход может быть вызван не только увеличением энергии анизотропного взаимодействия, но и воздействием других факторов при фиксированной энергии анизотропного взаимодействия. К числу таких факторов относится рост энергии изотропного притяжения друг к другу (увеличение параметра Флори χ [17]), т.е. ухудшение качества растворителя, а также деформация щетки, ее сжатие. Оба фактора повышают концентрацию звеньев в изотропной щетке.

Эти исследования привели к следующему предположению: чтобы в щетке, образованной полужесткими цепями, наблюдался лиотропный ЖК-переход, необходимо существование дополнительных факторов, увеличивающих плотность звеньев в щетке и уменьшающих ее толщину и степень растяжения цепей [1]. В работе [9] в качестве такого фактора предлагалось ввести сжатие щетки. В данной работе мы используем изотропное взаимодействие звеньев, описываемое параметром Флори χ . Цель работы – исследовать возможность лиотропного фазового перехода в полимерной щетке, образованной жесткоцепным полимером, изучить закономерности перехода, зависимость характеристик перехода от параметров системы, построить диаграммы состояния последней.

Для широкого охвата различных аспектов проблемы мы сочли целесообразным рассмотреть достаточно простую модель. Первое упрощение относится к щетке как целому. Применим однородную модель "ящика", предложенную Alexander [18] и de Gennes [19]. Использование этой модели в ряде других задач и сопоставление результатов с полученными на основе более строгого анали-

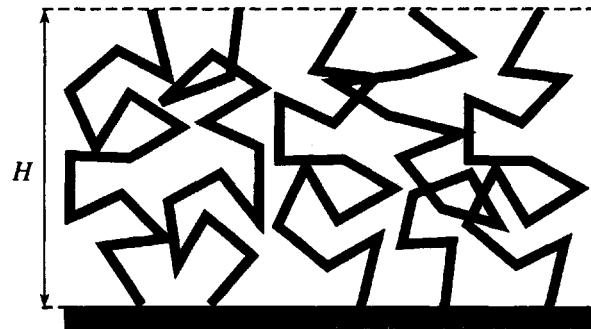
за, учитывающего неоднородности внутренней структуры, показывают, что модель "ящика" позволяет установить существование фазового перехода и определить структуру фаз.

Другое упрощение относится к описанию конформаций жесткоцепных макромолекул. Мы рассматриваем цепи, состоящие из свободносочлененных жестких куновских сегментов, которые располагаются на простой кубической решетке, причем сегменты могут располагаться лишь вдоль осей решетки. Как известно, способ введения жесткости и возможностей распределения звеньев цепи в растворах полимеров не влияет на качественные закономерности ЖК-упорядочения, хотя оказывает влияние на количественные соотношения.

При трактовке полученных данных будем принимать во внимание ограничения, следующие из упрощенной модели, останавливаясь в основном на общей картине лиотропного фазового перехода в полимерной щетке.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Рассмотрим плоскую полимерную щетку



в которой цепи из N свободносочлененных жестких сегментов привиты к поверхности с плотностью σ (количество привитых цепей на единицу поверхности прививки). Жесткость цепи характеризуется отношением длины сегмента l к его толщине a : $p = l/a$. В дальнейшем примем a за единицу длины. Воспользуемся простейшей моделью щетки, которая предполагает, что цепи в ней растянуты одинаково и равномерно, так что их свободные концы фиксированы на внешней границе щетки, а объемная доля полимера в щетке постоянна [18, 19]. Рассмотрим систему в рамках решеточной модели, в которой каждая цепь представляет собой результат блужданий на простой кубической решетке. Будем считать, что сегменты могут быть направлены лишь вдоль осей решетки. В качестве постоянной решетки берется величина толщины сегмента a . Поэтому один сегмент

цепи будет занимать p примыкающих друг к другу ячеек решетки. В ячейках, не занятых полимером, находится растворитель. Так как в модели свободносочлененной цепи положения отдельных сегментов цепи не скоррелированы, для статистического описания системы можно воспользоваться результатом DiMarzio [20], который определил число способов, с помощью которых N стержнеобразных молекул длины p могут быть размещены на решетке так, что в каждом из трех направлений располагаются соответственно N_1 , N_2 , и N_3 стержней

$$G[N_1, N_2, N_3, M] = \frac{\prod_{i=1}^3 [M - (p-1)N_i]!}{N_0! \prod_{i=1}^3 N_i! (M!)^2} \quad (1)$$

Здесь M – полное число ячеек решетки в объеме H/σ , приходящемся на одну полимерную цепь в щетке (которая содержит N сегментов; H – высота щетки), $N = N_1 + N_2 + N_3$, $N_0 = M - N$ – число свободных ячеек решетки. Чтобы применить этот результат к исследуемой нами системе, заметим, что в полимерной щетке цепи сильно вытянуты перпендикулярно плоскости прививки. Это направление является выделенным и вдоль него направлена ось директора системы (ему мы присвоим номер 1). Среди N_1 сегментов будем различать направленные “от” (N_1^+) и “к” (N_1^-) плоскости прививки ($N_1^+ + N_1^- = N_1$), что эквивалентно “раскраске” молекул первого сорта в два цвета. Такая “раскраска” приведет к расщеплению множителя $N_1!$ в знаменателе на $N_1^+! N_1^-! = N_1^+!(N_1 - N_1^+)!$ Соответственно формула (1) модифицируется следующим образом:

$$G[N_1, N_1^+, N_2, N_3, M] = \frac{\prod_{i=1}^3 [M - (p-1)N_i]!}{2^{N_1} N_0! (M!)^2 N_1^+! (N_1 - N_1^+)! \prod_{i=2}^3 N_i!} \quad (2)$$

“Раскраска”, с одной стороны, не приведет к геометрическим изменениям в системе (например, появлению нового направления), поэтому числитель останется без изменений. С другой стороны, число состояний G существенно увеличилось бы, если бы мы просто заменили $N_1!$ на $N_1^+!(N_1 - N_1^+)!$ в знаменателе формулы (1). Поскольку наша

“раскраска” мнимая, виртуальная, она служит лишь для детализации картины; при этом должно выполняться условие

$$\sum_{\substack{N_1 \\ N_1^+ = 0}}^{N_1} G[N_1, N_1^+, N_2, N_3, M] = G[N_1, N_2, N_3, M], \quad (3)$$

приводящее к появлению множителя 2^{N_1} в знаменателе формулы (2).

Числа звеньев, ориентированных в разных направлениях, выражаются через естественные макроскопические характеристики системы, такие как параметры дипольного

$$S_1 \equiv \langle \cos \theta \rangle = \frac{N_1^+ - N_1^-}{N} = \frac{H}{Np} \quad (4)$$

и квадрупольного

$$S_2 \equiv \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{3N_1/N - 1}{2} \quad (5)$$

порядка (θ – угол между сегментом и осью директора) и плотность звеньев в щетке

$$\phi = \frac{pN\sigma}{H} = \frac{N\sigma}{(N_1^+ - N_1^-)} = \frac{\sigma}{S_1} = \frac{pN}{M} \quad (6)$$

Выражение для свободной энергии системы содержит энтропийную составляющую (от модифицированной формулы ДиМарцио) и вклад, описывающий взаимодействия между полимером и растворителем, которое характеризуется параметром Флори χ [17]. В расчете на одну цепь в щетке выражение для свободной энергии имеет следующий вид:

$$\mathcal{F} = -\ln G[N_1, N_1^+, N_2, N_3, M] + pN\chi(1 - \phi) - N\ln\phi \quad (7)$$

(здесь и далее все энергетические величины выражены в единицах kT). Последнее слагаемое необходимо для того, чтобы исключить трансляционную энтропию сегментов цепи, включенную в G , поскольку в силу связности сегментов в цепь и “привязки” каждой цепи к поверхности, сегменты не могут свободно перемещаться, подобно тому, как это происходило бы в низкомолекулярном растворе стержней. Воспользовавшись формулой Стирлинга ($\ln n! \approx n \ln n$) и выражениями (4)–(6), получаем уравнение для свободной энергии щетки в расчете на сегмент

$$F = -\left[\frac{pS_1}{\sigma} - (p-1) \frac{1+2S_2}{3} \right] \ln \left[1 - (p-1)\sigma \frac{1+2S_2}{3pS_1} \right] -$$

$$\begin{aligned}
 & -2\left[\frac{pS_1}{\sigma} - (p-1)\frac{1-S_2}{3}\right]\ln\left[1-(p-1)\sigma\frac{1-S_2}{3pS_1}\right] + \\
 & + p\left(\frac{S_1}{\sigma}-1\right)\ln\left(1-\frac{\sigma}{S_1}\right) + \\
 & + \frac{1}{6}(1+2S_2+3S_1)\ln(1+2S_2+3S_1) + \\
 & + \frac{1}{6}(1+2S_2-3S_1)\ln(1+2S_2-3S_1) + \\
 & + \frac{2}{3}(1-S_2)\ln(1-S_2) + p\chi\left(1-\frac{\sigma}{S_1}\right) - \ln 3
 \end{aligned} \tag{8}$$

Свободная энергия оказывается таким образом функцией трех заданных “внешних” параметров: p (жесткости), σ (плотности прививки) и χ (качества растворителя) и двух “внутренних” параметров: S_1 и S_2 (или ϕ и S_2 , поскольку S_1 однозначно выражается через ϕ , уравнение (6); в дальнейшем мы, в зависимости от ситуации, будем пользоваться обоими этими представлениями). Равновесные значения свободной энергии и всех характеристик системы определяются минимизацией полученного выражения (8) по паре “внутренних” параметров, т.е. обращению в нуль первых производных свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial S_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial S_2} = 0 \tag{9}$$

при условии, что ее второй дифференциал есть положительно определенная квадратичная форма

$$d^2F = \frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2} dS_1^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial S_2^2} dS_2^2 + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} dS_1 dS_2 > 0 \tag{10}$$

Последнее условие эквивалентно выполнению следующих неравенств:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial S_2^2} > 0 \tag{11}$$

$$D \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} & \frac{\partial^2 F}{\partial S_2^2} \end{vmatrix} > 0, \tag{12}$$

где D – определитель матрицы квадратичной формы (10). Минимизация свободной энергии проводилась численно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесные характеристики щетки

Рассмотрим изменения, которые будут происходить со щеткой при ухудшении качества растворителя. На рис. 1 представлены зависимости от χ равновесных значений плотности ϕ , параметра порядка S_2 (рассчитанных согласно уравнениям (9), (11) и (12)) и свободной энергии F для щетки с $p = 7$ и $\sigma = 0.1$. Видно, что при небольших значениях χ свободная энергия имеет один минимум, отвечающий обычной набухшей щетке (CB, conventional brush) с низким значением параметра порядка S_2 . Увеличение χ до $\chi \geq \chi_1^s$ приводит к появлению второго минимума, соответствующему высокоупорядоченной плотной щетке (LC, liquid-crystalline brush), звенья которой в большинстве своем ориентированы перпендикулярно плоскости прививки. Вначале этот новый минимум неглубокий (и соответствующее LC-состояние является метастабильным), но с увеличением χ он становится главным (при $\chi \geq \chi_2^s$), а затем (при $\chi \geq \chi_3^s$) и единственным минимумом свободной энергии – минимум, соответствующий набухшей щетке, исчезает. Математически появлению (или исчезновению) одного из минимумов соот-

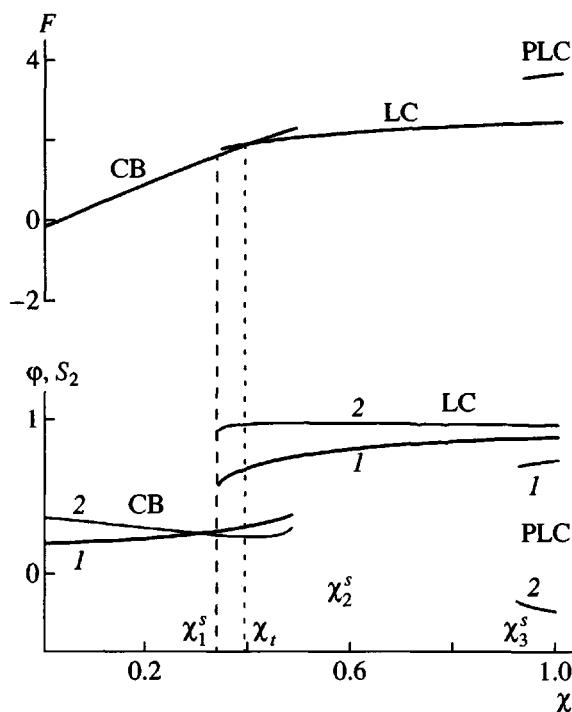


Рис. 1. Зависимость объемной доли полимера ϕ (1), параметра ориентационного порядка S_2 (2) и свободной энергии щетки F (в минимумах) от качества растворителя для $p = 7$ и $\sigma = 0.1$.

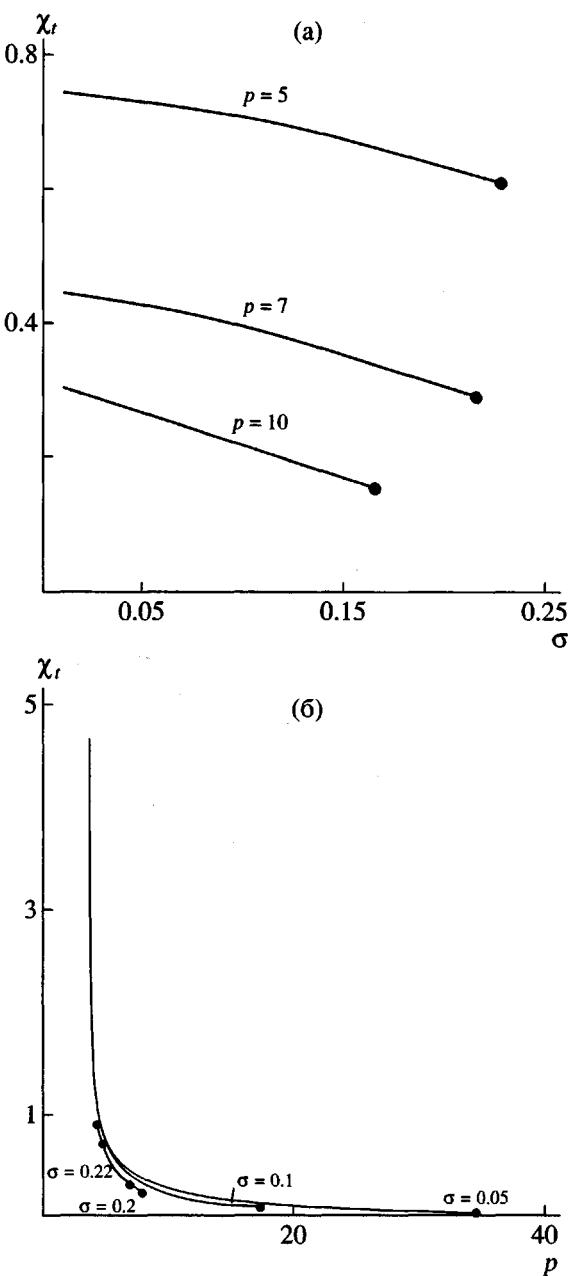


Рис. 2. Зависимость параметра Флори в точке перехода χ_t от плотности прививки σ (а) и длины жесткого сегмента p (б).

ветствует обращение в нуль определителя D (см. выражение (12))

$$D = 0 \quad (13)$$

Равновесное состояние системы отвечает глобальному минимуму свободной энергии. Поэтому когда оба минимума имеют одинаковую глубину

$$F(S_1^{\text{CB}}, S_2^{\text{CB}}, \chi_t) = F(S_1^{\text{LC}}, S_2^{\text{LC}}, \chi_t), \quad (14)$$

щетка скачком переходит в более плотное упорядоченное состояние. Это фазовый переход первого рода.

Следует отметить, что в рассматриваемой модели "ящика", т.е. в модели с закрепленными концами, этот переход осуществляется по типу "все или ничего" и затрагивает всю щетку в целом. В более реалистичной модели щетки со свободными концами такому переходу соответствует переход в микросегрегированное состояние (MSB, microsegregated brush), содержащее более плотную ЖК-фазу вблизи плотности прививки и набухшую неупорядоченную фазу на периферии [1].

Наконец, при высоких значениях χ ($\chi \geq \chi_c^*$) в добавление к минимуму, отвечающему LC-щетке, появляется минимум, также соответствующий упорядоченной плотной щетке, с планарным порядком (PLC, planar liquid-crystalline brush). Сегменты цепей в такой щетке ориентированы преимущественно параллельно плоскости прививки, чему соответствуют отрицательные значения параметра порядка S_2 . Планарное состояние щетки метастабильно, его свободная энергия выше энергии гомеотропного ЖК-состояния. Более подробному рассмотрению планарной щетки посвящен специальный раздел настоящей статьи.

Характеристики фаз в точке перехода

Вернемся к ЖК-переходу СВ – LC в щетке. Значение величины $\chi = \chi_t$ в точке перехода зависит как от плотности прививки цепей (рис. 2а), так и от длины жесткого сегмента (рис. 2б). Видно, что параметром, существенно определяющим положение точки перехода, является жесткость p . Чем длиннее сегмент и чем плотнее привиты цепи, тем при меньших χ_t осуществляется переход.

Зависимости $\phi(\sigma)$ и $S_2(\sigma)$ сосуществующих фаз в точке перехода для разных значений p представлены на рис. 3 (тонкие линии – СВ-фаза, полуожирные – LC-фаза). Видно, что для достаточно жестких цепей (большие p) СВ-фаза в точке перехода имеет низкие концентрации, а малые p требуют увеличения концентрации ϕ в СВ-фазе. Это обеспечивается ростом χ_t при убывании p (рис. 2б).

Видно также, что чем плотнее привиты цепи, тем меньше скачок объемной доли полимера и параметра ориентационного порядка в щетке при переходе. Плотная прививка вызывает сильное растяжение цепей перпендикулярно плоскости прививки, рост S_1 и, следовательно, изначально более высокую степень упорядоченности. Действ-

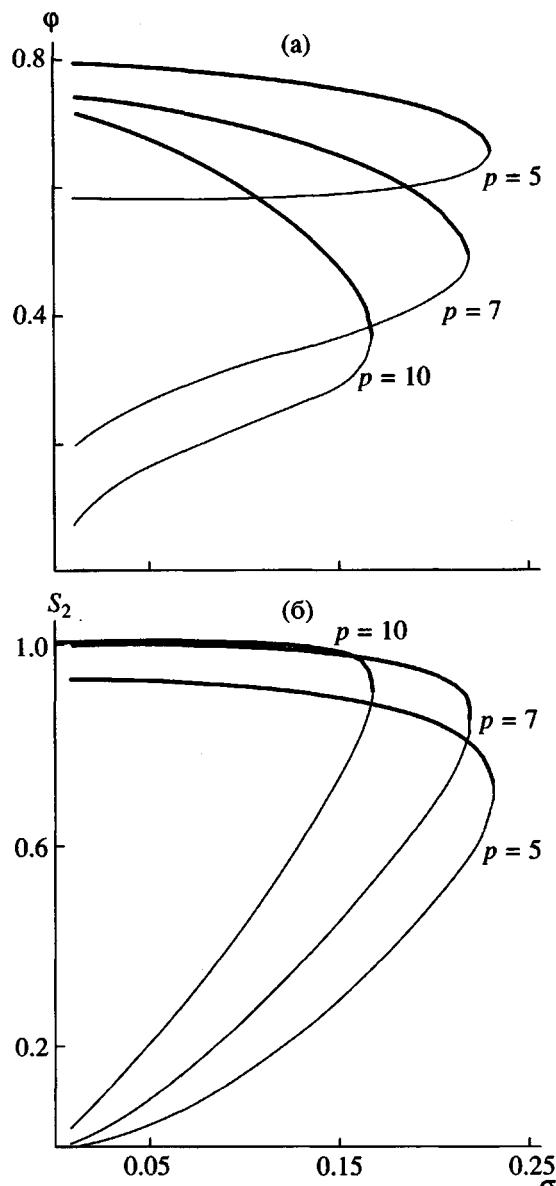


Рис. 3. Зависимость объемной доли полимера (а) и параметра порядка (б) в точке перехода от плотности прививки σ (тонкие линии соответствуют СВ-щетке, полужирные – LC-щетке).

вительно, из очевидного условия $\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2$ имеем для СВ-щетки

$$S_2 \geq (3S_1^2 - 1)/2 \quad (15)$$

Увеличение S_1 уменьшает диапазон изменения значений ϕ и S_2 при коллапсе щетки.

Для каждого p существует свое критическое значение плотности прививки σ^* , такое, что фазовый переход первого рода СВ – LC со скачком плотности и параметра порядка осуществляется лишь при $\sigma < \sigma^*$ (рис. 3). Точка $\sigma^* = \sigma^*(p)$ являет-

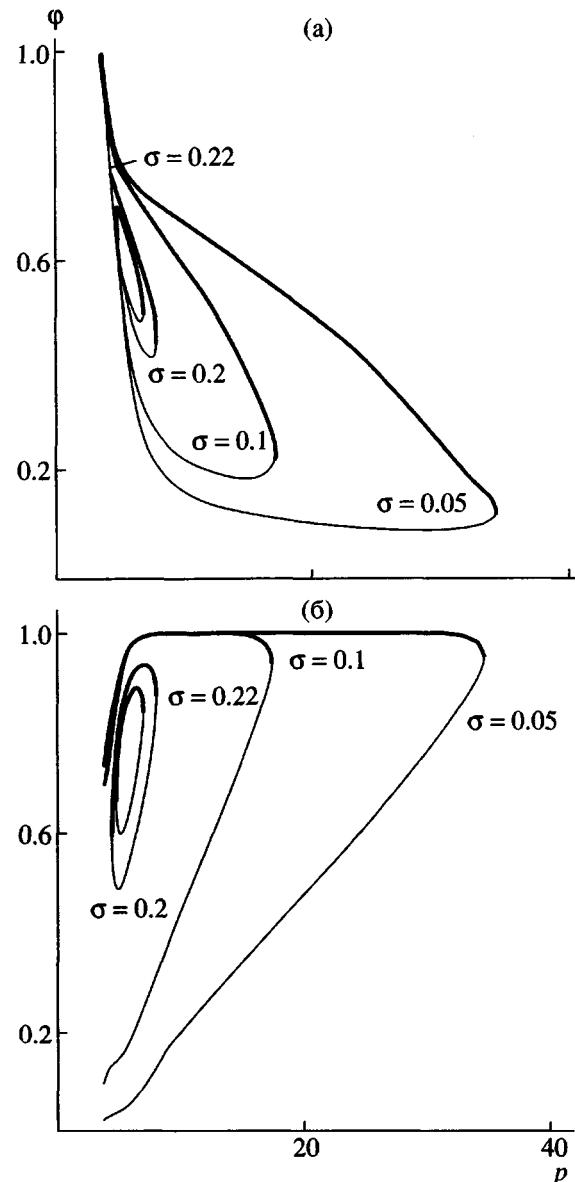


Рис. 4. Зависимость объемной доли полимера (а) и параметра порядка (б) в точке перехода от длины жесткого сегмента p (тонкие линии соответствуют СВ-щетке, полужирные – LC-щетке).

ся критической точкой, отвечающей фазовому переходу второго рода. В ней заканчиваются кривые зависимостей $\chi_r = \chi_r(\sigma)$, а также $\phi = \phi(\sigma)$ и $S_2 = S_2(\sigma)$ для существующих в точке перехода фаз. При $\sigma > \sigma^*$ переход в ЖК-состояние перестает быть фазовым переходом и идет непрерывно.

Влияние жесткости p на характеристики ϕ и S_2 в существующих фазах оказывается более сложным (рис. 4), проявляясь как в области больших p , так и малых p . Кривые зависимостей $\phi = \phi(p)$ для щеток СВ и LC соединяются в двух точках (рис. 4а). Влияние p на характеристики фаз в области боль-

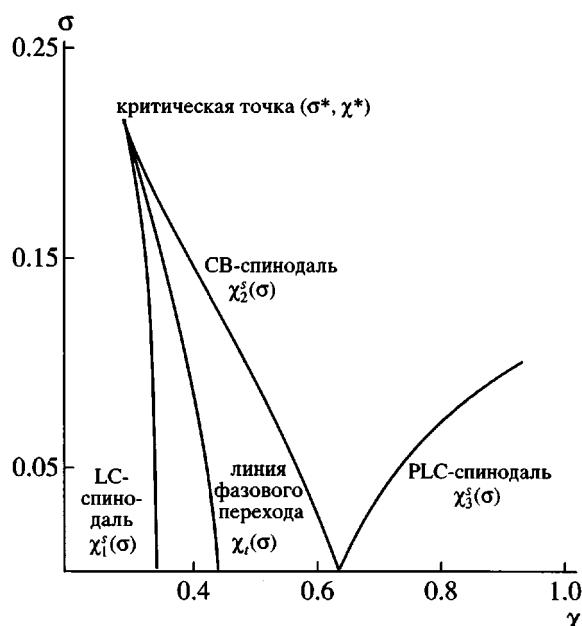


Рис. 5. Фазовая диаграмма щетки в переменных (σ, χ) при $p = 7$.

ших p подобно влиянию плотности прививки σ . Увеличение p приводит к росту степени растяжения цепей S_1 в СВ-щетке и, следовательно, к росту S_2 в такой щетке (уравнение (15)). Поэтому с увеличением p скачок значений ϕ и S_2 при переходе убывает, некоторое значение p^* (тем большее, чем меньше плотность прививки σ) отвечает критическим условиям. Параметр порядка S_2 не меняется при таких условиях.

Рассматривая структуру диаграмм (рис. 4) в области малых значений жесткости p , можно выделить два различных случая в зависимости от плотности прививки σ . При сравнительно редкой прививке зависимости $\phi = \phi(p)$ для двух фаз образуют характерный "мыс", простирающийся к максимальной плотности звеньев в щетке $\phi = 1$, а зависимости $S_2 = S_2(p)$ не смыкаются. Это связано с необходимостью реализации высокой концентрации звеньев в СВ-щетке для возможности ее перехода в LC-состояние. При более плотной прививке при малых p соединяются кривые обеих зависимостей $\phi = \phi(p)$ и $S_2 = S_2(p)$. При этом максимальная плотность полимера в щетке не достигается. Таким образом, в последнем случае система имеет две критические точки по p , верхнюю и нижнюю.

Следуя работе [21], можно говорить, что в зависимости от плотности, с которой привиты цепи в щетке, ее фазовая диаграмма в координатах $\phi = \phi(p)$ или $S_2 = S_2(p)$ в области малых p имеет регу-

лярный (рис. 4, $\sigma = 0.2; 0.22$) или сингулярный ($\sigma = 0.05; 0.1$) вид. При регулярном критическом поведении линия фазового перехода первого рода ($\chi_t = \chi_t(p)$) заканчивается в критической точке χ^* , а при сингулярном – уходит на бесконечность при малых p , асимптотически приближаясь справа к некоторому минимальному значению p^* (рис. 2б).

Критические характеристики щетки

Регулярная критическая точка. Добавив к кривой перехода $\chi_t = \chi_t(\chi)$ линии спинодалей (границ областей метастабильных состояний) для СВ-, LC- и PLC- состояний щетки, описываемых уравнением (12), мы получим фазовую диаграмму щетки в координатах (χ, σ) (рис. 5). Она полностью согласуется с общей картиной фазовых переходов в щетке, описанной в работе [1] (см. раздел 7 и рис. 30 этой работы); в роли управляющего параметра фазового перехода, обозначенного в работе [1] как η , выступает параметр Флори χ . Единственное отличие результатов связано с грубостью рассматриваемой нами модели "ящика". При детальном рассмотрении [1] переход осуществляется из СВ-состояния в микрофазно сегрегированное MSB-состояние (см. подробнее работу [22]), содержащее LC-микрофазу. В рамках модели "ящика" переход может осуществляться лишь по механизму "все или ничего", затрагивая всю щетку в целом. При этом закономерности образования LC-микрофазы в более детализированной модели щетки эквивалентны закономерностям перехода щетки как целого в модели "ящика".

При росте плотности прививки фазовый характер перехода СВ – LC ослабевает: сужается область перехода $[\chi_1^s, \chi_2^s]$, уменьшаются скачки характеристик щетки в точке перехода. При $\sigma = \sigma^*$ область перехода вырождается в точку $\chi = \chi^*$. В точке (σ^*, χ^*) оканчиваются бинодаль и обе спинодали, и эта точка является, следовательно, критической [23]. Значение критической плотности прививки σ^* зависит от длины жесткого сегмента p . При $\sigma > \sigma^*$ щетка плавно переходит из СВ- в LC-состояние.

Критическую точку можно определить, исходя из следующих соображений. Во-первых, она принадлежит обеим спинодалям, поэтому в ней должно быть справедливо уравнение (13). Во-вторых, значение определятеля D для равновесного состояния щетки всегда неотрицательно ($D \geq 0$), но при прохождении через критическую точку достигает в ней условного минимума, поскольку в равновесии должны сохраняться постоянными значения производных свободной энергии по па-

параметрам S_1 и S_2 . Условие минимума выражается следующим образом:

$$\begin{cases} dD = \frac{\partial D}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial D}{\partial S_2} dS_2 = 0 \\ d\left(\frac{\partial F}{\partial S_1}\right) = \frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2} dS_1 + \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} dS_2 = 0 \end{cases} \quad (16)$$

Во втором уравнении мы также можем взять производную $\partial F / \partial S_2$ вместо $\partial F / \partial S_1$. Однородная система линейных уравнений (16) имеет нетривиальное решение, если ее определитель обращается в нуль:

$$D' \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial D}{\partial S_1} & \frac{\partial D}{\partial S_2} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} \end{vmatrix} = 0, \quad (17)$$

что и дает нам критическую точку.

Описанная процедура касалась определения критической точки в случае регулярного фазового поведения системы. При сингулярном поведении при малых значениях p переход в щетке осуществляется при практически максимальной плотности полимера ($\phi = 1$). Поэтому далее мы специально рассмотрим случай “сухой” щетки, не содержащей растворителя.

“Сухая” щетка. Рассмотрим полимерную щетку в отсутствие растворителя. Для вычисления ее свободной энергии мы должны перейти в выражении (8) для свободной энергии щетки, погруженной в растворитель, к пределу $\phi = 1$ (это сразу дает $S_1 = \sigma$):

$$\begin{aligned} F_{dry} = & - \left[p - (p-1) \frac{1+2S_2}{3} \right] \ln \left[1 - (p-1) \frac{1+2S_2}{3p} \right] - \\ & - 2 \left[p - (p-1) \frac{1-S_2}{3} \right] \ln \left[1 - (p-1) \frac{1-S_2}{3p} \right] + \\ & + \frac{1}{6} (1+2S_2+3\sigma) \ln (1+2S_2+3\sigma) + \\ & + \frac{1}{6} (1+2S_2-3\sigma) \ln (1+2S_2-3\sigma) + \\ & + \frac{2}{3} (1-S_2) \ln (1-S_2) - \ln 3 \end{aligned} \quad (18)$$

Выражение (18) представляет собой функцию единственного “внутреннего” параметра S_2 . В со-

стоянии равновесия свободная энергия минимальна по S_2

$$\frac{dF_{dry}}{dS_2} = 0, \quad \frac{d^2 F_{dry}}{dS_2^2} > 0 \quad (19)$$

Рассмотрение “сухой” щетки является более простой задачей, в отличие от щетки, погруженной в растворитель, поскольку уменьшается число параметров задачи – в “сухой” щетке однозначно задана плотность $\phi = 1$ (или степень растяжения $S_1 = \sigma$), и свободная энергия не зависит от χ .

В зависимости от значений “внешних” параметров (p и σ) свободная энергия может иметь один или два минимума, отвечающих состояниям щетки (как и в случае щетки, погруженной в растворитель). Как уже отмечалось ранее, в “сухой” щетке в равновесии находятся CB- и LC-фазы с одинаковой плотностью $\phi = 1$ и различными значениями параметра порядка S_2 . Решение уравнения

$$F_{dry}(S_2^{CB}, p^*) = F_{dry}(S_2^{LC}, p^*) \quad (20)$$

совместно с уравнением (19) для S_2^{CB} и S_2^{LC} при фиксированном σ даст нам значение критической длины жесткого сегмента p^* . Эта величина представляет собой минимальную длину сегмента, при которой в щетке возможен фазовый переход первого рода. По аналогии с регулярной критической точкой будем называть это значение сингулярной критической точкой системы.

Таким образом, можем теперь построить взаимозависимости плотности прививки и длины жесткого сегмента в регулярных и сингулярных критических точках. Эти зависимости приведены на рис. 6. Зависимость критической плотности прививки от длины сегмента в регулярной критической точке имеет четко выраженные максимум и минимум, который разбивает эту кривую на три ветви. Ветвь при больших p справа от максимума и сравнительно небольшой участок слева от минимума в области малых p соответствуют верхним регулярным критическим точкам по p , ветвь между максимумом и минимумом – нижним регулярным критическим точкам. Ветвь, отвечающая сингулярным критическим точкам, идет практически параллельно оси Op , то есть длина жесткого сегмента в сингулярной критической точке слабо зависит от плотности прививки цепей. Обратим внимание на тот факт, что существует достаточно узкий диапазон значений σ , для которых имеется три решения (по p) для регулярной и одно – для сингулярной критической точки.

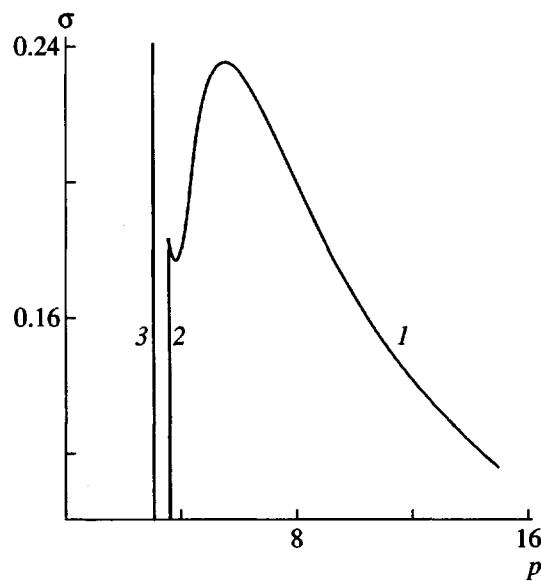


Рис. 6. Критические характеристики щетки: регулярные (1) и сингулярные (2) критические точки и минимальная длина сегмента как функция плотности прививки (3).

Минимальная длина сегмента. Одним из важнейших вопросов, всегда встающим при исследовании лиотропных ЖК-систем, является вопрос о том, при какой степени анизотропии жидкокристаллической единицы в системе возможен лиотропный ЖК-порядок. Для исследуемой нами полимерной щетки это вопрос о минимальной длине жесткого сегмента p_{\min} свободносочлененной цепи, при которой возможно ЖК-упорядочение в щетке. С одной стороны, такой величиной можно считать p^* в "сухой" щетке, определяемую из уравнения (20). Вычисленная таким способом величина относится к фазовому переходу первого рода в щетке. Если точка (p, σ) , соответствующая "внешним" характеристикам щетки, лежит выше линии регулярных критических точек на рис. 6 или правее линии сингулярных критических точек, коллапс щетки в плохом растворителе идет непрерывно, без особенностей. Однако в процессе коллапса щетка может как упорядочиваться, так и разупорядочиваться. Первое происходит при больших значениях p , а второе – при меньших p . Обратимся к зависимостям равновесных значений объемной доли полимера и степени ориентационного порядка в щетке от качества растворителя χ при $\sigma = 0.1$ и разных величинах p , отвечающих непрерывному коллапсу (рис. 7). Видно, что объемная доля полимера ведет себя одинаково и возрастает с увеличением χ при всех рассматриваемых значениях p (рис. 7а). В то же время параметр порядка ведет себя по-разному. При малых p (1; 2) коллапс вызывает постепенное разупорядочение системы и зависимость $S_2 = S_2(\chi)$ монотонно убывает. С увеличением p эта зависимость становится немонотонной: сначала коллапс вызывает уменьшение степени упорядоченности в щетке, однако при дальнейшем увеличении χ система начинает упорядочиваться, S_2 растет. Определим значение p_{\min} , при котором возможно увеличение S_2 при коллапсе щетки. Очевидно, в данном случае в зависимости $S_2 = S_2(\chi)$ появляется точка минимума, в которой производная $\partial S_2 / \partial \chi$ обращается в нуль. Для ее нахождения проинферируем уравнения (19) по χ . Это даст нам следующую систему:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 F \partial S_1}{\partial S_1^2 \partial \chi} + \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} \frac{\partial S_2}{\partial \chi} + \frac{p}{S_1^2 \sigma} = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} \frac{\partial S_1}{\partial \chi} + \frac{\partial^2 F \partial S_2}{\partial S_2^2 \partial \chi} = 0 \end{cases} \quad (21)$$

Ее решение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial \chi} &= -\frac{p \sigma \frac{\partial^2 F}{\partial S_1^2}}{D S_1^2 \partial S_2^2} \\ \frac{\partial S_2}{\partial \chi} &= \frac{p \sigma \frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2}}{D S_1^2 \partial S_1 \partial S_2}, \end{aligned} \quad (22)$$

где D определяется формулой (12). Поэтому производная $\partial S_2 / \partial \chi$ будет обращаться в нуль при равенстве нулю второй смешанной производной свободной энергии

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S_1 \partial S_2} = 0 \quad (23)$$

Это уравнение, решаемое совместно с уравнением (9), позволяет найти то значение χ , при котором начинается упорядочение в системе, вместе с соответствующими значениями характеристик щетки. На рис. 8 приведены зависимости объемной доли полимера в точке минимума S_2 от длины жесткого сегмента p , построенные при различных σ . Для сравнения на рис. 8 представлены также кривые, связывающие плотность СВ-фазы в точке фазового перехода СВ–LC (штриховые линии). Видно, что чем короче жесткий сегмент, тем сильнее нужно уплотнить щетку для того, чтобы в ней началось ЖК-упорядочение как по механизму фазового перехода, так и непрерывным образом, что возможно при меньших значениях p . Минимальная длина сегмента достаточна

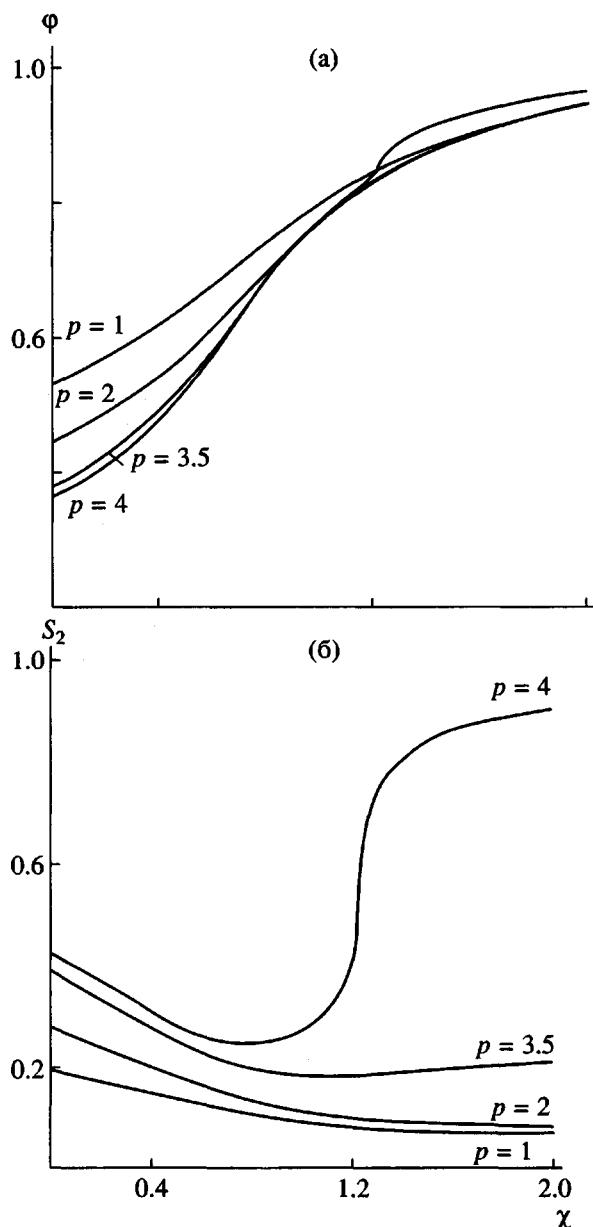


Рис. 7. Зависимости объемной доли полимера Φ (а) и параметра ориентационного порядка S_2 (б) от качества растворителя для $\sigma = 0.1$ при разных значениях p .

для непрерывного ЖК-упорядочения при $\phi \rightarrow 1$. Поэтому, перейдя к соответствующему пределу в уравнениях (9) и (23), получим систему уравнений для определения искомой величины минимальной длины сегмента. Полученная зависимость представлена на рис. 6 (кривая 3). Видно, что p_{\min} практически не зависит от σ , ее значения лежат в диапазоне $3 < p_{\min} < 3.089$. Эта оценка для минимальной длины жесткого сегмента свободносочлененной цепи полимерной щетки разграничивает случаи непрерывного коллапса щетки, сопровож-

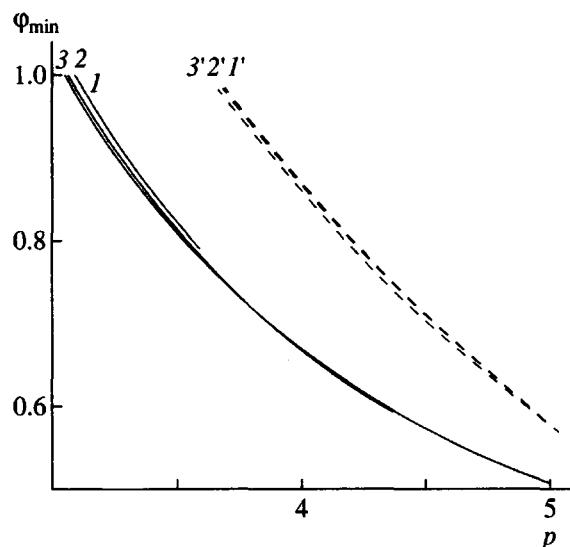


Рис. 8. Зависимости объемной доли полимера в СВ-фазе от длины жесткого сегмента p : при минимальном значении параметра порядка S_2 для непрерывного перехода (сплошные линии) при $\sigma = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.25 (3) и в точке фазового перехода первого рода (штриховые линии) при $\sigma = 0.01$ ($1'$), 0.05 ($2'$), 0.1 ($3'$).

дающиеся и не сопровождающиеся упорядочением в системе.

Планарный ЖК-порядок в щетке (PLC)

Как уже было отмечено выше, наряду с состояниями обычной набухшей щетки (СВ) и ЖК-упорядоченной щетки (LC) с высоким значением параметра порядка $S_2 \approx 1$ (так называемый гомеотропный порядок), в которых может находиться исследуемая система в состоянии равновесия, существует также третье, метастабильное состояние щетки с высоким значением плотности и отрицательным значением параметра порядка $S_2 < 0$. Такой порядок называют планарным, и для этого состояния щетки характерно расположение большинства сегментов цепей параллельно плоскости прививки.

Впервые планарное состояние полимерной щетки было рассмотрено Бирштейн и Амосковым [15, 16] для системы с ориентационно зависимым взаимодействием. Путем численных расчетов методом самосогласованного поля было показано, что планарное состояние всегда метастабильно. В случае низких плотностей прививки его можно получить, "стартую" от СВ-состояния, выбрав его в качестве начального приближения. При увеличении энергии анизотропного взаимодействия η решения сдвигаются в область планарных состоя-

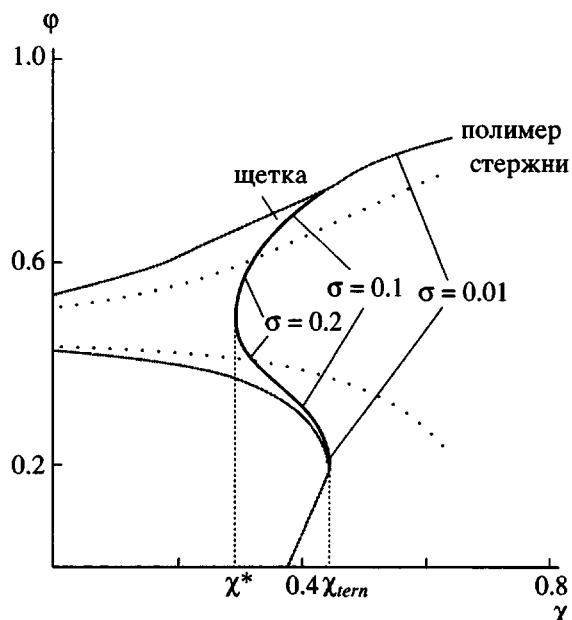


Рис. 9. Фазовые диаграммы щетки, полимерного раствора и раствора стержней ($p = 7$) в переменных (Φ, χ) .

ний, а ветвь свободной энергии, отвечающая СВ-щетке переходит в PLC-ветвь. При более густой прививке получить планарное состояние непосредственно из гомеотропного невозможно; чтобы получить соответствующее решение, нужно исходно задавать начальное приближение, отвечающее PLC, а на графике зависимости свободной энергии $F(\eta)$ ветвь PLC отделена от ветви СВ.

В случае системы, исследуемой в настоящей работе, наблюдается похожая закономерность (рис. 5). Видно, что между значениями χ , соответствующими исчезновению СВ- и появлению PLC-минимума, существует разрыв, который уменьшается с убыванием плотности прививки, но фактически остается для щетки конечным. Определить значение χ , при котором появляется минимум свободной энергии, отвечающий PLC, можно, решая уравнение для спинодали ((12) совместно с уравнением (9) с соответствующим начальным приближением ($S_2 < 0, \Phi \approx 1$). Отметим, что для параметра порядка S_2 существует нижняя граница, которая зависит от плотности прививки. Поскольку под одним из логарифмов стоит $1 + 2S_2 - 3S_1 > 0$, а степень растяжения цепей тоже имеет нижнюю границу $S_1 > 0$

$$S_2 > S_2^{\min} = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\sigma$$

Полимерная щетка и полимерный раствор

Интересно сравнить поведение щетки, образованной свободносочлененными цепями из жестких сегментов, с раствором аналогичных полимерных цепей со свободными концами, а также с низкомолекулярным раствором стержней. Выражения для свободной энергии таких растворов получаются элементарным образом из свободной энергии щетки (8): перейдя к пределу $\sigma \rightarrow 0$ и $S_1 \rightarrow 0$ в формуле (8), мы получим выражение для свободной энергии цепи бесконечной длины в растворе в расчете на сегмент цепи. Добавление к полученному выражению для раствора стержней слагаемого, описывающего трансляционную энтропию не связанных в цепь стержней $+l\ln\Phi$, дает свободную энергию раствора стержней в расчете на одну молекулу.

На рис. 9 представлены фазовые диаграммы низкомолекулярного и полимерного растворов, а также фазовая диаграмма щетки в координатах $\Phi-\chi$. Диаграмма щетки представляет собой зависимость плотности фаз в точке перехода от величины параметра Флори χ , при котором осуществляется переход, при разных плотностях прививки (т.е. фактически это объединение графиков рис. 2а и 3а).

Во-первых, отметим, что связывание звеньев в цепь “усугубляет” различия между изотропной и ЖК-фазами в растворе – диаграмма для стержней полностью лежит внутри диаграммы полимерного раствора. Во-вторых, видно, что как для полимерного, так и для низкомолекулярного растворов образование ЖК-фазы возможно в условиях не только плохого, но и хорошего растворителя, и на их фазовых диаграммах имеется узкий “коридор”, соответствующий фазовому расслоению в хорошем растворителе. С ростом χ “коридор” расширяется. Эти выводы, а также вид фазовых диаграмм согласуются с результатами, полученными ранее в рамках других моделей [6, 24–26]. В случае полимерной щетки “коридор” отсутствует и фазовая диаграмма начинается с некоторого конечного значения χ , отвечающего критической точке. Это, как уже отмечалось, связано с сильным растяжением цепей в щетке при больших плотностях прививки, которое делает невозможным фазовый переход первого рода [9]. Данний эффект также был рассмотрен ранее при изучении ЖК-упорядочения при наличии ориентирующего поля дипольной симметрии [26, 27]: взаимодействие между стержнями, ответственное за фазовый переход, эффективно подавляется растягивающим полем. Диаграмма щетки находится внутри диаграммы полимерного раствора, приближаясь к ней при увеличении χ (т.е. при

уменьшении σ). В пределе $\sigma \rightarrow 0$ диаграмма щетки стремится к тройной точке полимерного раствора (параметр Флори равен χ_{tem}), в которой две фазы полимера – изотропная и анизотропная – находятся в равновесии с чистым растворителем. При значениях χ , больших χ_{tem} , в полимерном растворе могут существовать только анизотропная фаза высокой плотности и чистый растворитель. Таким образом, тройная точка раствора полимерных цепей бесконечной длины может служить нижней границей значений параметра Флори χ , при которых щетка, образованная цепями с данным значением p , привитыми с любой плотностью, всегда будет находиться в стабильном ЖК-состоянии.

В заключение отметим, что результаты, полученные в настоящей работе с применением модели ДиМарцио [20], не изменятся, если рассматривать систему с позиций теории Flory [6, 7] или Onsager [5]; это приведет лишь к некоторым количественным изменениям.

Авторы благодарны Л.И. Клушину за ценную дискуссию, стимулировавшую постановку задачи, и В.М. Амоскову за замечания о существовании в системе планарного ЖК-порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
2. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
3. Halperin A., Tirrel M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
4. Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. Polymers at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
5. Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
6. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
7. Flory P.J., Ronca G. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1979. V. 54. № 3. P. 289, 311.
8. Колегов Б.И. Дис.... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
9. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.I., Polotsky A. // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1/2. P. 179.
10. Pickett G.T., Witten T.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4569.
11. Mercurieva A.A., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A., Polotskij A. // Macromol. Theor. Simul. 1996. V. 5. № 2. P. 215.
12. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
13. Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 151.
14. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3720.
15. Birshtein T.M., Amoskov V.M. // Comput. Theor. Polym. Sci. 2000. V. 10. № 1/2. P. 159.
16. Амосков В.М., Бирштейн Т.М., // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 612.
17. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
18. Alexander S. // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. № 8. P. 977.
19. De Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
20. DiMarzio E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 658.
21. Klushin L.I., Birshtein T.M., Mercurieva A.A. // Macromol. Theor. Simul. 1998. V. 7. № 5. P. 483.
22. Klushin L.I., Birshtein T.M., Amoskov V.M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 26. P. 9156.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
24. Warner M., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 6327.
25. Khokhlov A.R., Semenov A.N. // J. Stat. Phys. 1985. V. 38. № 1/2. P. 161.
26. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. Вып. 3. С. 427.
27. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1743.

Liquid Crystal Ordering in Polymer Brushes Formed by Rigid-Chain Segments

A. A. Polotskii, T. M. Birshtein, and M. N. Chernyavskii

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

Abstract—The lyotropic LC transition in a polymer brush, the layer of grafted polymer chains composed of freely jointed rigid segments, was considered. It was shown that such a transition can be due to deterioration of the quality of the solvent in which the brush is placed. Depending of the segmental rigidity and grafting density, the transition can occur either as a first-order phase transition or continuously.