

УДК 541.64:536.4

## МИКРОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ЩЕТКАХ, СПОСОБНЫХ К ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ УПОРЯДОЧЕНИЮ<sup>1</sup>

© 2003 г. А. А. Даринский\*, А. И. Тушицьна\*\*, Т. М. Бирштейн\*,  
М. Г. Сафьянникова\*, В. М. Амосков\*, И. Emri\*\*\*

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

\*\* Институт проблем машиноведения Российской академии наук  
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

\*\*\*Center of Experimental Mechanics  
University of Ljubljana, Slovenia

Поступила в редакцию 31.07.2002 г.  
Принята в печать 27.01.2003 г.

Методом, в основе которого лежит комбинация алгоритмов броуновской динамики и самосогласованного среднего поля, исследовано поведение анизотропной полимерной щетки в сплошной среде при изменении плотности прививки  $\sigma$  и параметра анизотропного взаимодействия  $\eta$ . Показано, что при изменении  $\eta$  в щетке с невысокими значениями  $\sigma$  осуществляются скачкообразные фазовые переходы от состояния обыкновенной набухшей щетки к микрофазно-разделенному или полностью ЖК-состоянию (прямой переход, при росте  $\eta$ ), а также от микрофазно-разделенного состояния к состоянию обыкновенной набухшей щетки (обратный переход, при уменьшении  $\eta$ ). Для наблюдаемых переходов проявляются эффекты гистерезиса. Сравнение полученных для континуальной модели результатов с данными для модели на простой кубической решетке показало, что сценарии переходов не зависят от выбранной модели, а количественные отличия характеристик переходов связаны с различием в энтропийных эффектах.

### ВВЕДЕНИЕ

Привитые полимерные монослои (или полимерные щетки) являются хорошо известным примером наноструктур. Связанные одним концом с границей жидкость–твердое тело полимерные цепи меняют свойства поверхности прививки, что вызывает активный интерес исследователей к таким структурам (в биофизике, материаловедении, трибологии и т.д.). Например, изменением качества растворителя (температуры) можно изменять поверхностное натяжение на границе несмешивающихся жидкостей, вызывать или предотвращать слипание коллоидных частиц, изменять проницаемость мембран и т.п. Структуры или элементы структуры целого ряда полимер-

ных систем (звездо- и гребнеобразные полимеры, мицеллы и надмолекулярные структуры дилок-сополимеров и т.д.) также можно рассматривать как полимерные щетки [1].

Важность теоретического исследования полимерных щеток обусловлена тем, что они представляют собой простейший пример термодинамически равновесной, но при этом пространственно неоднородной структуры. В большом числе случаев щетка может рассматриваться как одномерная система, все свойства которой зависят от одной координаты – расстояния от плоскости прививки, оси цилиндра или центра сферы для плоской, цилиндрической и сферической симметрии системы соответственно (см. обзоры [2–4]).

Первые теоретические исследования плоских полимерных щеток были основаны на однородной модели (“модель ящика”, модель Александера–Де Женна [5, 6]), в которой свойства щетки постоянны по мере удаления от поверхности прививки, а свободные концы цепочек фактически закреплены на периферии, из-за чего щетка ока-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-33127, 02-03-33135), фонда INTAS (грант 99-01114), Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект Б0027), Программы ESF “SUPERNET”, фонда Magnus Norman (Финляндия) и Академии наук Финляндии.

E-mail: adar@imc.macro.ru (Даринский Анатолий Анатольевич).

зывается как бы "дважды привитой". Модель позволила получить скейлинговые (степенные) зависимости различных средних характеристик щетки (высоты, свободной энергии и прочих) от длины цепей и плотности прививки. Основным результатом (оставшимся без изменений и при исследовании щеток другими, более точными методами) явился вывод о том, что цепи в щетке сильно растянуты, высота ее (в модели ящика это расстояние между концами цепей) пропорциональна длине цепей  $H \sim N$ , что существенно превышает типичные для полимеров расстояния между концами цепей  $H \sim N^{3/5}$  в хорошем растворителе [5–7].

Внутреннюю структуру щеток удалось установить на основе метода самосогласованного среднего поля. Аналитическое решение было получено вначале для щеток, не содержащих растворителя [8]. Выяснилось, что щетка оказывается структурно неоднородной даже в этом случае, когда плотность звеньев в щетке заведомо постоянна. Оказалось, что свободные концы цепей непрерывно распределены по всей высоте щетки, т.е. в интервале  $\sim N$ . Щетки, погруженные в растворитель, неоднородны и по плотности [9]. Аналитическое решение уравнений систем было независимо найдено в работах [10, 11]. В результате этих работ сформировалось важное понятие об обыкновенной набухшей щетке (СВ), в которой плотность звеньев падает по мере удаления от плоскости прививки. Для щетки в хорошем растворителе при не слишком больших плотностях прививки [4] профиль плотности описывается уравнением параболы. Концы цепей распределены по всей высоте щетки.

В 1979 г. в работе Scheutjens и Fleer [12] был предложен алгоритм точного численного решения уравнений самосогласованного поля для вычисления характеристик полимерной цепи, свободно блуждающей по узлам пространственной решетки. Авторы применили его для исследования адсорбции полимера на поверхности. Вскоре метод Схойтенса–Флира был распространен на самые разные полимерные системы, в том числе и полимерные щетки [13, 14]. Значительная часть монографии [15] посвящена результатам численных расчетов характеристик полимерных систем в самых разных условиях: полизелектролитные щетки, щетки на искривленных поверхностях прививки, димерный или полимерный растворитель, растворитель сложного состава и т.д.

Метод Схойтенса–Флира позволил обнаружить необычные структуры в щетках, претерпевающих фазовые переходы при изменении внешних условий. Оказалось, что фазовые переходы "затянуты": в конечном интервале внешних условий внутри щетки устойчиво существуют "до"- и "после"-переходные фазы (высоко- и низкотемпературные фазы). Такое состояние щетки можно характеризовать как микрофазно-разделенное (MSB) состояние [16]. Отметим, что простейшие box-модели способны лишь предсказать структуру фаз. В рамках однородных моделей в условиях равновесия фазы существуют лишь в точке фазового перехода и только в этой точке может реализоваться MSB-состояние.

MSB-состояния были обнаружены при расчетах структур коллапсирующих щеток в большом числе случаев: в частности, в полизелектролитных щетках при ухудшении качества растворителя [4, 17, 18], в амфи菲尔ных щетках в смешанных ограниченно совместимых растворителях [19, 20], в щетках, образованных мезогенными макромолекулами, способными к термотропному (LC) упорядочению [21, 22], и т.д.

Однако метод Схойтенса–Флира также имеет свои ограничения, одним из которых является использование решеточных моделей цепей. Это особенно существенно при изучении LC-упорядочения. В рассмотренных моделях звенья могли ориентироваться по осям решетки, т.е. предполагалось лишь малое число дискретных ориентаций. Это может существенно влиять на свойства LC-фазы.

Цель настоящей работы – исследование LC-перехода в полимерных щетках на основе модели с непрерывным распределением ориентации звеньев.

Мы выбрали метод броуновской динамики и использовали его модификацию [23, 24] – метод самосогласованной броуновской динамики, специально разработанный применительно к полимерным щеткам. Дополнительным преимуществом этого метода является возможность исследовать кинетику фазовых переходов, закономерности поведения щетки в гидродинамических полях. В работе [23] метод развивался и ис-

пользовался для исследования поведения обычных набухших СВ-щеток в сдвиговых полях.

В данной работе мы исследуем полимерные щетки с анизотропными взаимодействиями звеньев главной цепи. При росте параметра анизотропного взаимодействия (понижении температуры) такие щетки претерпевают термотропный LC-переход. Как уже указывалось, в случае решеточных моделей переход реализуется через образование MSB-состояния. Сопоставление результатов с результатами для решеточной модели позволит проанализировать зависимость особенностей перехода через MSB-состояние от выбора модели. Мы предполагаем в дальнейшем исследовать поведение щетки в MSB-состоянии в сдвиговом потоке. В этой работе система будет исследована в отсутствие внешних полей.

### ИСПОЛЬЗУЕМАЯ МОДЕЛЬ И ТЕХНИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Будем рассматривать полимерную щетку, образованную свободносочлененными цепями из  $N$  упруго связанных сферических частиц – бусин. Щетка погружена в растворитель, который представляется сплошной средой. Первая бусина каждой полимерной молекулы находится на плоскости  $xz$ , которая является плоскостью прививки. Ось  $y$  декартовой системы координат перпендикулярна плоскости прививки (рис. 1). Объем каждой бусины принят равным единице объема, так что объемная плотность полимера в некотором объеме  $\rho(y)$  оказывается равной плотности числа бусин в этом объеме. Значение  $\rho(y)$ , соответствующее максимально возможному заполнению объема бусинами, принимается равным единице. Параметр  $\sigma$  определяет значение плотности прививки цепей к плоскости ( $1/\sigma$  – площадь прививки на цепь). Центры соседних бусин в каждой цепи соединены упругой связью, средняя длина которой  $a = 1$ , и отклонения от этого значения весьма малы из-за большого значения коэффициента упругости  $K$ . Выражение для энергии связи имеет вид

$$U(\mathbf{b}_i) = K(\mathbf{b}_i^2 + 1/\mathbf{b}_i^2), \quad (1)$$

где  $\mathbf{b}_i$  – вектор  $i$ -й связи.

Звенья различных цепей в щетке взаимодействуют друг с другом и с растворителем. Эти взаимо-

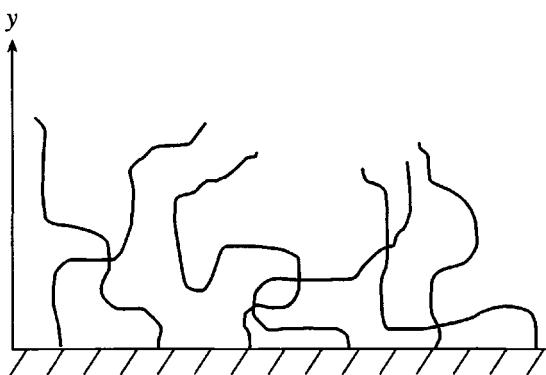


Рис. 1. Обыкновенная набухшая щетка, образованная свободносочлененными полимерными цепями.

действия подразделяются на эффект исключенного объема и парные притяжения контактирующих звеньев, которые в свою очередь включают изотропные и анизотропные (не зависящие и зависящие от взаимной ориентации) составляющие. Изотропные взаимодействия описываются обычным параметром Флори–Хаггинса  $\chi$ , анизотропные – параметром  $\eta > 0$ , характеризующим дополнительный выигрыш в энергии парных взаимодействий при параллельном расположении контактирующих звеньев. Оба параметра представляют собой соответствующие энергии взаимодействия, отнесенные к тепловой энергии  $k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Задание ориентационно зависимого взаимодействия между сегментами моделирует гибкие цепи, содержащие мезогенные звенья в главной цепи и способные переходить в LC-состояние при усилении такого взаимодействия (например, при понижении температуры – термотропный LC-переход).

Метод, предложенный в работе [23], реализуется следующим образом: выбирается ансамбль макромолекул, не взаимодействующих друг с другом, обладающих разными начальными конфигурациями и испытывающих воздействие различных случайных сил. Каждая молекула помещается на одно и то же время в одно и то же внешнее поле, зависящее от профилей плотности  $\rho(y)$  и параметра порядка  $s(y)$ . Результатирующий профиль плотности  $\rho(y)$  накапливается за все время движения макромолекул во внешнем поле и определяет молекулярное поле для следующего цикла (итерации). Фактически описанная процедура моделирует движение одной цепи в самосогласован-

ном внешнем поле, ансамбль макромолекул представляет лишь различные конфигурации полимера.

Аналогичный алгоритм используется для получения профиля параметра порядка  $s(y)$ .

Процедура самосогласования может быть схематически описана следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\rho(y) &= BD\{U_{mf}[\rho(y)]\} \\ s(y) &= BD\{U_{mf}[s(y)]\},\end{aligned}\quad (2)$$

где  $BD$  – алгоритм метода броуновской динамики, с помощью которого осуществляется накопление профилей плотности и параметра порядка невзаимодействующих полимерных цепей в молекулярном поле с потенциалом  $U_{mf}$ , определяемым из выражения

$$\begin{aligned}U_{mf}(y) &= -(\ln(1-\rho(y)) + 2\chi\rho(y)) - \\ &- 3/2\eta\rho(y)s(y)(\cos^2\theta_i - 1/3)\end{aligned}\quad (3)$$

Здесь  $\theta_i$  – угол между направлением директора и  $i$ -го полимерного сегмента,  $s(y)$  – параметр порядка, рассчитываемый по формуле

$$s(y) = 3/2(\langle \cos^2\theta \rangle(y)) - 1/2 \quad (4)$$

Потенциал  $U_{mf}$  является суммой двух членов: изотропного, определяемого как  $\partial f_{FH}(y)/\partial\rho(y)$ , где  $f_{FH}(y)$  – плотность свободной энергии объемных взаимодействий в приближении Флори–Хаггинса [25]

$$f_{FH}(y) = (1-\rho(y))\ln(1-\rho(y)) - \chi\rho^2(y), \quad (5)$$

и анизотропного химического потенциала, вычисляемого согласно модели Майера–Заупе [26], где плотность свободной энергии  $f_{MZ}$  имеет вид

$$f_{MZ} = -(\eta/2)\rho^2[y]s^2[y] \quad (6)$$

В основе алгоритма броуновской динамики лежит описание движения частиц системой уравнений Ланжевена

$$\mathbf{F}_{react}^{(i)} + \mathbf{F}_b^{(i)} + \mathbf{F}_h^{(i)} + \nabla U_{mf}^{(i)}(\mathbf{r}_i) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

Первый член в уравнениях системы (7)  $\mathbf{F}_{react}^{(i)}$  есть сила, действие которой обеспечивает сохранение

постоянной длины сегмента  $a$ . Она определяется выражением

$$\mathbf{F}_{react}^{(i)} = -\partial U(\mathbf{b}_i)/\partial \mathbf{r}_i - \partial U(\mathbf{b}_{i+1})/\partial \mathbf{r}_i \quad (8)$$

Здесь  $\mathbf{b}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$  – вектор связи  $i$ -го звена,  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -й бусины, а  $U(\mathbf{b}_i)$  определяется из уравнения (1).

Коэффициент упругости  $K$  выбирали достаточно большим, чтобы обеспечить фиксированную длину связи при значительных деформирующих силах. В наших расчетах  $K = 80k_B T$ .

Член  $\mathbf{F}_b^{(i)}$  описывает случайную броуновскую силу, действующую на частицу. Распределение случайных сил является гауссовым и полностью характеризуется двумя первыми моментами. При постоянном коэффициенте трения полимерных сегментов  $\langle \mathbf{F}_b^{(i)} \rangle = 0$ ,  $\langle (\mathbf{F}_b^{(i)})^2 \rangle = (6k_B T/\xi)$  [27].

Гидродинамическая сила  $\mathbf{F}_h^{(i)}$  определяется выражением

$$\mathbf{F}_h^{(i)} = -\xi \partial \mathbf{r}_i(t)/\partial t, \quad (9)$$

где  $\xi$  – коэффициент трения бусин.

Последний член в уравнениях Ланжевена представляет собой градиент химического потенциала молекулярного поля, определяемого по формуле (3).

Если в уравнении (9) производную заменить отношением конечных разностей, то система (7) может быть записана в следующем виде:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t/\xi(\mathbf{F}_{react}^{(i)} + \mathbf{F}_b^{(i)} + \nabla U_{mf}^{(i)}(\mathbf{r}_i)), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (10)$$

Систему уравнений Ланжевена в виде (10) решали численным методом. Коэффициент трения  $\xi$  был принят равным единице, так что единицу времени определяли как  $\lambda = \xi a^2/k_B T$ . Интегрирование по времени проводилось методом трапеций второго порядка при использовании одной итерации.

Для вычисления молекулярного поля  $\nabla U_{mf}^{(i)}$  в каждой точке пространства применяли интерполяцию  $\rho(y)$  и  $s(y)$  кубическим сплайнам.

Помимо  $\rho(y)$  и  $s(y)$  рассчитывали также функции распределения свободных концов макромолекул при различных параметрах анизотропии  $\eta$ . Процесс установления равновесия в системе контролировали посредством наблюдения за ходом изменения зависящих от времени величин

$$R_y^2(t) = \int_0^\infty y^2 \rho(y) dy / ((N-1)\sigma) \quad (11)$$

$$h_y^2(t) = \int_0^\infty y^2 g(y) dy$$

Здесь  $g(y)$  – функция распределения свободных концов,  $R_y(t)$  – среднеквадратичная высота полимерных сегментов в щетке,  $h_y(t)$  – среднеквадратичная высота свободных концов макромолекул. Для достижения системой состояния равновесия при заданном значении параметра  $\eta$  необходимо было выполнить 30000–40000 итераций. Для получения средних по времени профилей плотности и параметра порядка в состоянии равновесия нужно провести еще 10000 итераций.

Моделирование анизотропных щеток выполняли при  $\sigma = 0.1, 0.2$  и  $0.3$ . При изменении параметра анизотропного взаимодействия  $\eta$  состояние щеток меняется. При  $\eta = 0$  щетки находятся в набухшем состоянии, при больших значениях  $\eta$  в частично или полностью LC-состоянии. Переход между этими состояниями изучался как при росте  $\eta$  от  $\eta = 0$ , так и при убывании  $\eta$  от значений, соответствующих LC(MSB)-состоянию. При этом убывание  $\eta$  отвечает понижению, а рост  $\eta$  – повышению температуры. Будем называть эти изменения прямым и обратным переходом.

Рассчитывали цепь из 100 звеньев, следовательно, число бусин в цепи  $N = 101$ . Число цепей в ансамбле, представляющем различные конфигурации  $NC$ , составляет 100. Величину шага  $\Delta t$  принимали равной  $0.0005\lambda$ . Число временных шагов за одну итерацию  $nt$  составляло 100. Параметр Флори  $\chi$  во всех вычислениях принимали равным 0.25, что соответствует хорошему растворителю.

“Стартовой” неупорядоченной конфигурацией для всех цепей являлась конфигурация полимера на простой кубической решетке со случайным распределением звеньев. Директор в рассматри-

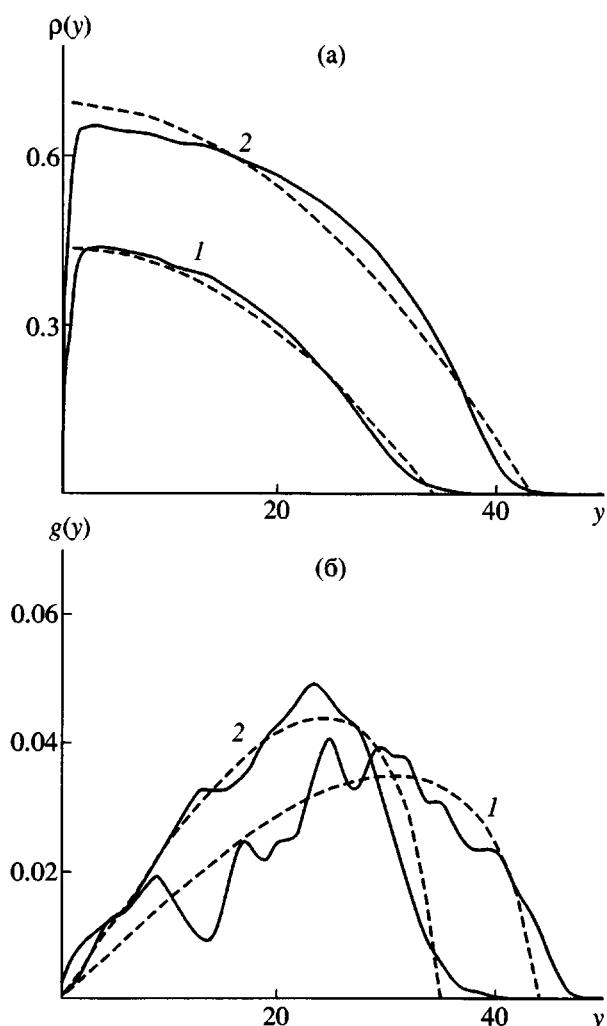


Рис. 2. Профили плотности  $\rho(y)$  (а) и функции распределения свободных концов макромолекул  $g(y)$  (б) для щеток с плотностью прививки  $\sigma = 0.1$  (1) и  $\sigma = 0.2$  (2) при  $\eta = 0$ . Сплошные кривые соответствуют зависимостям, полученным в настоящей работе; штриховые кривые рассчитаны по формулам (12)–(14).

ваемой модели был ориентирован перпендикулярно к поверхности прививки.

Выбор такого направления директора позволяет описать как гомеотропную ( $s > 0$ ), так и пленарную ( $s < 0$ ) ориентацию звеньев [28]. Знак  $s$  получается из моделирования и дает возможность определить характер ориентации звеньев.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рассчитанные профили плотности  $\rho(y)$  и функции распределения свободных концов макромолекул  $g(y)$  для щеток с плот-

ностью прививки  $\sigma = 0.1$  и  $0.2$  в состоянии, соответствующем  $\eta = 0$ .

Полученные зависимости хорошо согласуются с аналитическими, определяемыми по формулам [4]

$$\rho(z) = (3\pi^2/8)(d^2 - z^2) \quad (12)$$

$$g(z) = (3/d^3)z(d^2 - z^2)^{1/2} \quad (13)$$

$$d = (4\sigma/\pi^2)^{1/3}, \quad (14)$$

где безразмерная координата  $z = y/N$ , безразмерная максимальная высота щетки  $d = h/N$ . Таким образом, при  $\eta = 0$  в нашей системе реализуется режим СВ – обычновенных набухших щеток.

Изменение характеристик щеток  $\rho(y)$ ,  $s(y)$  и  $g(y)$  при изменении  $\eta$  представлены на рис. 3–5. Рисунки 3А, 4А, 5А демонстрируют изменение структуры щетки при росте  $\eta$  – прямой переход; рис. 3Б, 4Б, 5Б – при убывании  $\eta$ .

Начнем обсуждение результатов с данных для  $\sigma = 0.1$  (рис. 3) и  $\sigma = 0.2$  (рис. 4).

Видно, что в обоих случаях изменение  $\eta$  приводит к резким переходам между СВ-состоянием и микрофазно разделенным MSB-состоянием или полностью LC-состоянием. В то же время значение  $\eta$  в точке перехода оказывается функцией направления перехода. Существует интервал значений  $\eta$ , в котором в зависимости от направления перехода реализуется либо СВ-состояние, либо MSB-состояние с LC-микрофазой во внутренней части щетки (или полностью LC-состояние). СВ-состояние проявляется как продолжение исходного состояния щетки при прямом переходе (при росте  $\eta$  от  $\eta = 0$ ); MSB-состояние – как продолжение исходного LC-состояния (для  $\sigma = 0.1$ ) или MSB-состояния с более развитой LC-фазой ( $\sigma = 0.2$ ) при обратном переходе (при убывании  $\eta$ ). Ширина интервала изменений  $\eta$ , где могут наблюдаться как СВ-, так и MSB- (или LC) состояния при  $\sigma = 0.1$  больше, чем при  $\sigma = 0.2$ .

Рост  $\eta$  от 0 до 7.4 в случае прямого перехода при  $\sigma = 0.1$  (рис. 3А) не меняет СВ-состояние щетки, и лишь при  $\eta = 7.5$  наблюдается скачкообразный переход в практически однородное LC-состояние: щетка сжимается, параметр порядка скачком возрастает по всей высоте щетки, максимум

функции распределения свободных концов располагается вблизи границы щетки. С другой стороны, при обратном переходе, когда начальной конфигурацией является упорядоченная конфигурация щетки в LC-состоянии ( $\eta = 7.5$ ), понижение  $\eta$  до  $\eta = 5.5$  приводит к появлению MSB-состояния: на графиках распределения плотности и параметра порядка (рис. 3Б) отчетливо обозначаются две области: LC-область с высокой плотностью и высоким параметром порядка вблизи стенки (за исключением нулевого слоя, где проявляются приповерхностные, а также чисто “компьютерные” эффекты). Вне этой области профили  $\rho(y)$  и  $s(y)$  напоминают соответствующие зависимости для СВ-щетки. Функция  $g(y)$  становится двугорбой – высота максимума вблизи границы упорядоченной области уменьшается, а в СВ-области появляется еще один, слабо выраженный максимум. Аналогичную MSB-структуру щетка сохраняет при  $\eta = 5.4$ , и лишь при  $\eta = 5.3$  переходит в СВ-состояние. Подобное поведение системы может быть интерпретировано как фазовый переход LC-изотропная щетка через двухфазное состояние, реализующееся в конечном интервале изменения  $\eta$ .

При  $\sigma = 0.2$  область сохранения СВ-состояния при прямом переходе сужается до  $\eta \leq 5.1$  (рис. 4А). Возникающая при  $\eta = 5.2$  LC-упорядоченность затрагивает не всю щетку в целом (как при  $\sigma = 0.1$ ), а лишь ее внутренний слой, т.е. щетка приобретает MSB-структуру с характерной “двугорбостью” функции распределения свободных концов. При  $\eta = 5.7$  щетка оказывается практически полностью упорядоченной (рис. 4А).

При обратном переходе (рис. 4Б) MSB-состояние сохраняется вплоть до  $\eta = 5.0$ .

Таким образом, области  $5.4 \leq \eta \leq 7.4$  и  $5.0 \leq \eta \leq 5.1$  при  $\sigma = 0.1$  и  $0.2$  соответственно характеризуются зависимостью результатов моделирования от направления изменения внешних условий: при прямом переходе получаем СВ-состояние, при обратном – MSB-состояние (при  $\sigma = 0.1$  и  $\eta \geq 5.6$  – LC-состояние).

Зависимость результатов “квазиравновесного” компьютерного (и реального) эксперимента от выбора исходного фазового состояния и соответствующего значения управляющего параметра (для определенности, температуры) связана с тем, что в рассматриваемом интервале изменения

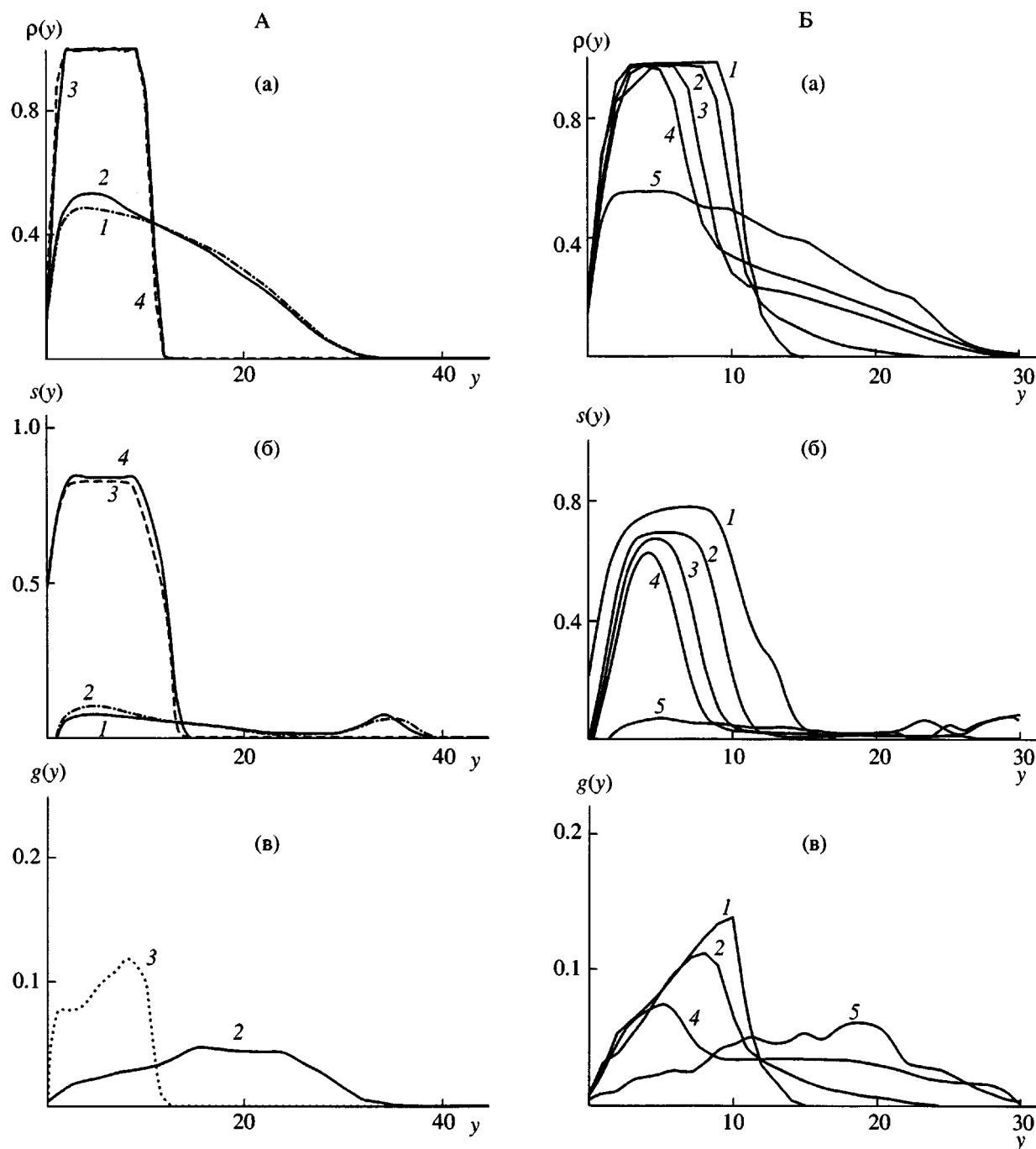
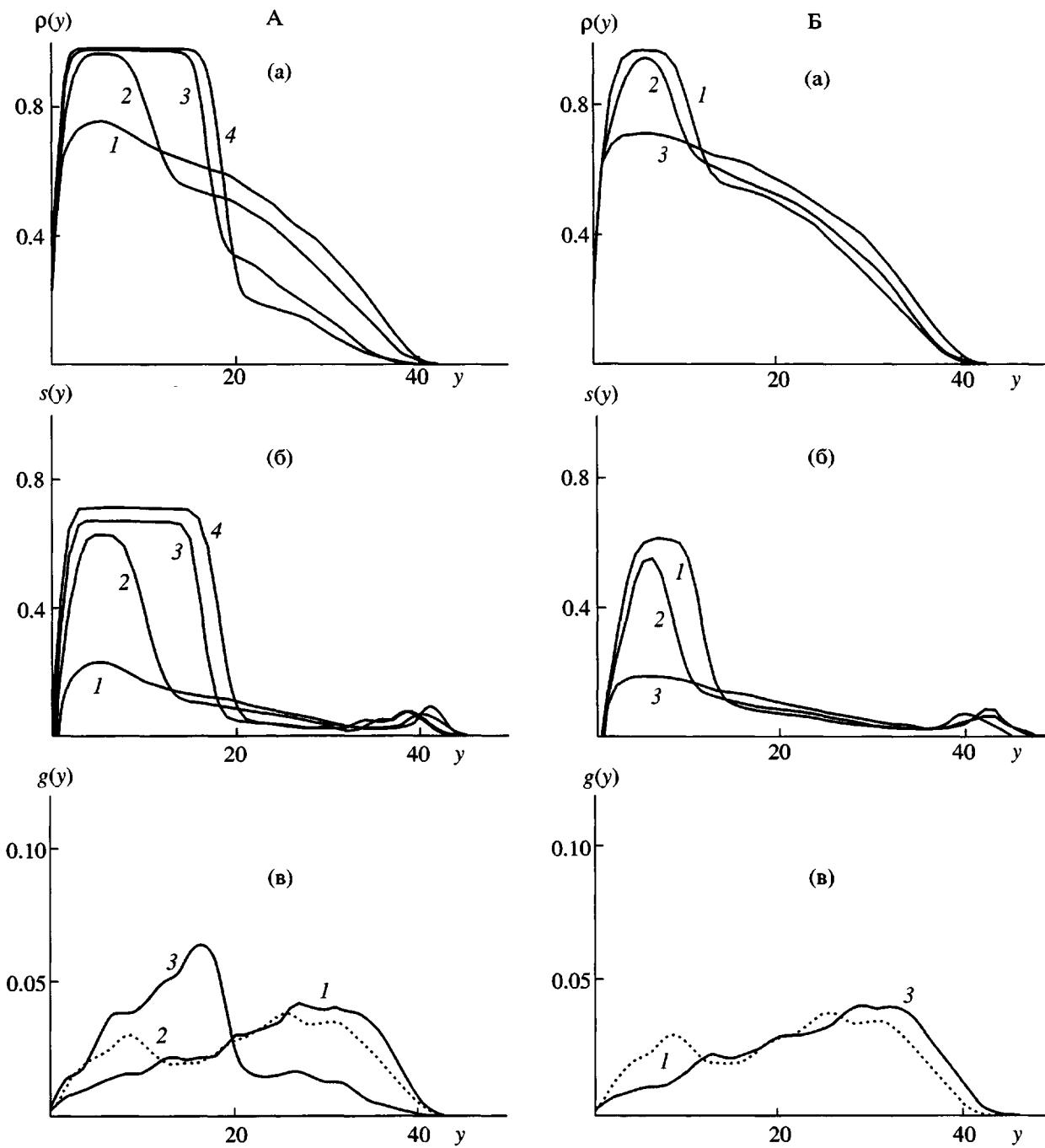


Рис. 3. Изменения характеристик щетки с плотностью прививки  $\sigma = 0.1$  при прямом (А) и при обратном переходе (стартовая конфигурация соответствует  $\eta = 7.5$ ) (Б). А:  $\eta = 6.5$  (1), 7.4 (2), 7.5 (3) и 8.0 (4); Б:  $\eta = 6.5$  (1), 5.6 (2), 5.5 (3), 5.4 (4) и 5.3 (5). Профили плотности  $\rho(y)$  (а), параметра порядка  $s(y)$  (б), распределения свободных концов  $g(y)$  (в).

температур имеются два минимума на поверхности свободной энергии. Изменение температуры приводит к фазовому переходу первого рода. При этом высокотемпературная фаза является метастабильной в области низких температур, и, напротив, низкотемпературная – метастабильна в

области высоких температур. Метастабильные состояния реализуются в эксперименте при прямом и обратном изменении температуры, поскольку переход в истинно равновесное состояние требует преодоления потенциального барьера (см. подробнее в работе [28]).



**Рис. 4.** Изменения характеристик щетки с плотностью прививки  $\sigma = 0.2$  при прямом (А) и обратном переходе (Б). А:  $\eta = 5.1$  (1), 5.2 (2), 5.4 (3) и 5.7 (4); Б:  $\eta = 5.2$  (1), 5.0 (2) и 4.9 (3). Профили плотности  $\rho(y)$  (а), параметра порядка  $s(y)$  (б), распределения свободных концов  $g(y)$  (в).

Таким образом, результаты моделирования щетки при  $\sigma = 0.1$  и  $\sigma = 0.2$  показывают, что изменение параметра анизотропного взаимодействия  $\eta$  приводит к фазовому переходу первого рода. Высокотемпературным состоянием является СВ-состояние щетки, низкотемпературным – LC-состояние, а переход осуществляется между

СВ и характерным для щеток [16, 21], частично упорядоченным MSB-состоянием, содержащим LC-микрофазу.

Используемый в работе метод не приспособлен для определения свободной энергии системы. Это не позволяет определить точное положение точки фазового перехода, т.е. точки равнозначно-

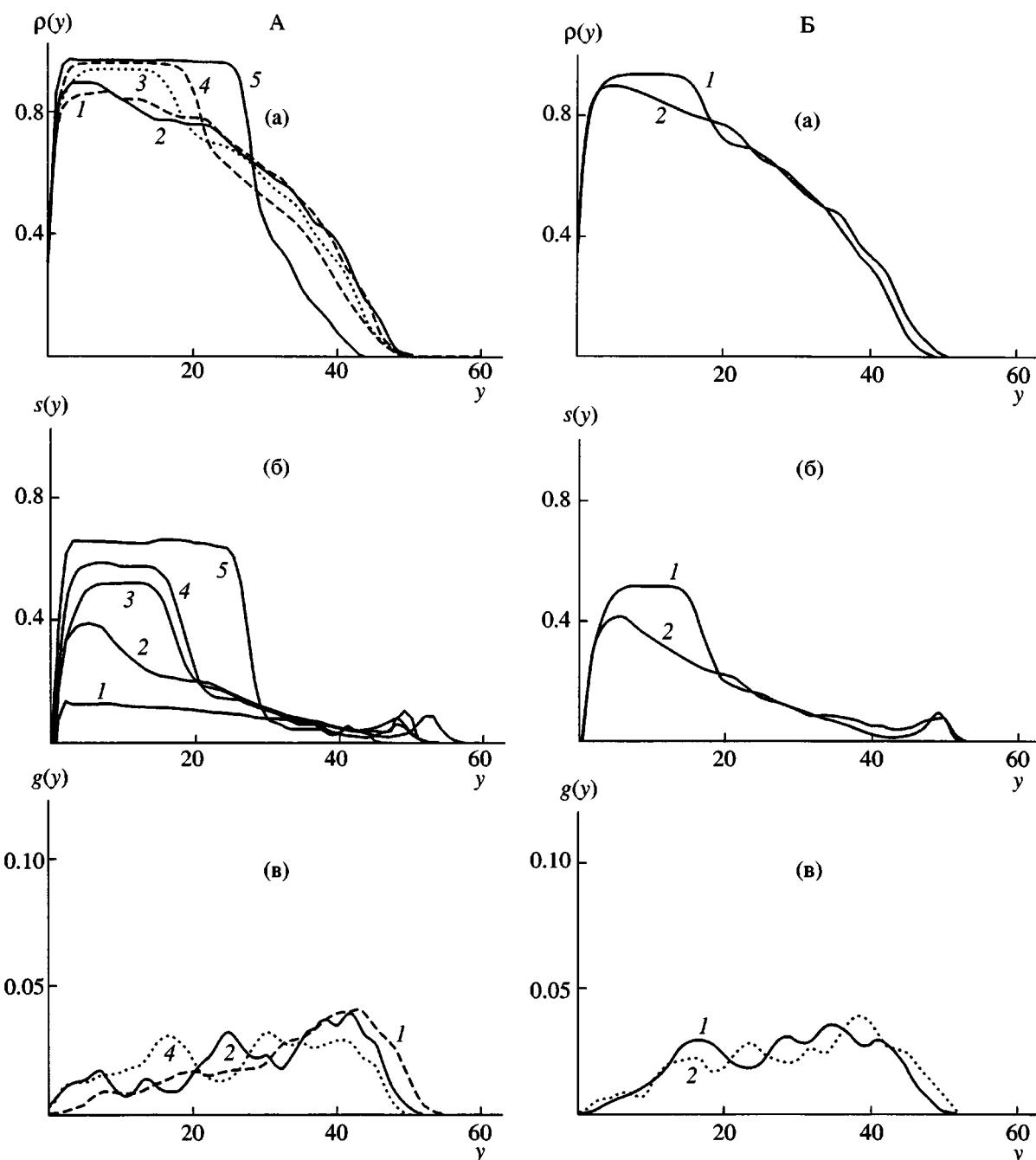
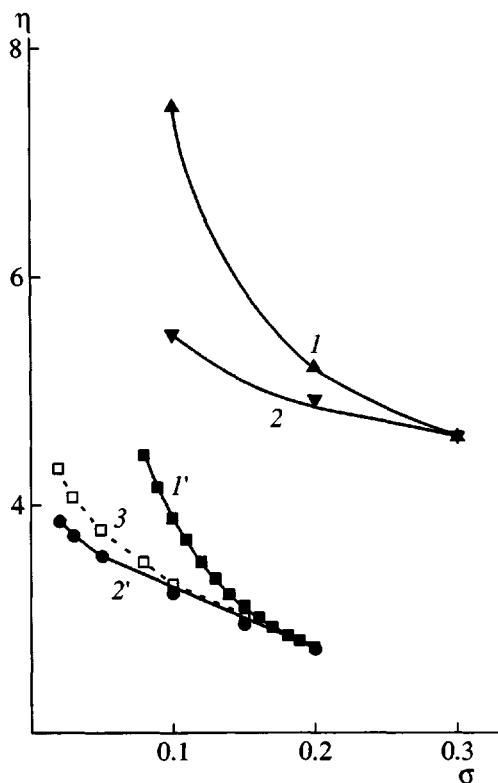


Рис. 5. Изменения характеристик щетки с плотностью прививки  $\sigma = 0.3$  при прямом (А) и обратном переходе (Б). А:  $\eta = 0$  (1), 4.6 (2), 4.8 (3), 5.0 (4) и 5.4 (5). Б:  $\eta = 4.8$  (1) и 4.6 (2). Профили плотности  $\rho(y)$  (а), параметра порядка  $s(y)$  (б), распределения свободных концов  $g(y)$  (в).

сти минимумов, отвечающих различным фазам, и смены иерархии минимумов. Полученные результаты позволяют, однако, определить области существования метастабильных состояний: высокотемпературного СВ в области низких температур (большие  $\eta$ ) и низкотемпературного MSB (содержащего LC-микрофазу) в области высоких

температур (низкие  $\eta$ ). Границами областей существования не только стабильного, но и метастабильного состояния являются спинодали, так что полученные результаты позволяют построить спинодали для рассматриваемой системы. Как уже отмечалось, ширина области метастабильного состояния при  $\sigma = 0.1$  оказывается боль-



**Рис. 6.** Фазовые диаграммы в координатах  $\sigma$ - $\eta$ , для континуальной ( $1, 2$ ) и решеточной ( $1', 2', 3$ ) моделей:  $1, 1'$  – верхние спинодали, ограничивающие область существования СВ-состояния;  $2, 2'$  – нижние спинодали, ограничивающие область существования MSB(LC)-состояния;  $3$  – кривая, отвечающая равновесному фазовому переходу СВ-MSB для решеточной модели.

ше, чем при  $\sigma = 0.2$ . Эта тенденция проявляется также при  $\sigma = 0.3$  и, более того, величина  $\sigma = 0.3$  оказывается близкой к критическому значению.

Как видно из рис. 5, при  $\sigma = 0.3$  гистерезиса при переходе не наблюдается, переход приобретает непрерывный характер и осуществляется при  $\eta \sim 4.6$ .

Спинодали рассматриваемой полимерной щетки, образованной цепями с  $N = 100$  при анизотропном взаимодействии звеньев, способных к произвольной ориентации, представлены на рис. 6 в координатах  $\sigma - \eta$ . Для сравнения на этом рисунке приведены также спинодали для щетки из цепей, звенья которых способны ориентироваться лишь вдоль осей кубической решетки. Представленные спинодали для рассматриваемой системы схожи по форме со спинодалиами для решеточной модели, рассчитанной при  $N = 100$  путем численного решения уравнений самосогласованного по-

ля по методу Схойтенса–Флира. В последнем случае схема расчета позволяет находить значения свободной энергии, что в свою очередь дает возможность определять положения точек фазовых переходов и дискриминировать стабильные и метастабильные состояния. В интервале между кривыми  $2'$  и  $3$  стабильным является СВ-состояние щетки, а MSB – метастабильным, в области, ограниченной кривыми  $3$  и  $1'$ , СВ-состояние метастабильно, а MSB – стабильно.

Как видно из этих данных, область метастабильности СВ-состояния достаточно широка, особенно при малых  $\sigma$ . Поэтому при росте  $\eta$  внутри этой области объем LC-микрофазы в равновесном MSB-состоянии может оказаться весьма значительным и, более того, для состояний системы, соответствующим верхней границе области (кривая  $1'$ ), LC-фаза может распространяться на весь объем щетки.

Именно такая ситуация наблюдается при прямом переходе для континуальной модели в случае  $\sigma = 0.1$ . При достаточно большом  $\eta$  ( $\eta = 7.5$ ) в этом случае имеет место непосредственный переход от СВ к LC-состоянию. Как видно из данных для обратного перехода (рис. 3Б), в области значений  $\eta = 5.5$ – $5.4$  может быть реализовано также MSB-состояние, т.е. мы имеем дело с переходом от метастабильного СВ-состояния к стабильному LC-состоянию. Можно ожидать, что, как и для решеточной модели, кривая перехода сдвинута в сторону нижней спинодали, так что область метастабильности СВ-состояния особенно широка.

Данные, представленные на рис. 6, показывают, что диаграмма для континуальной модели сильно сдвинута в область больших значений  $\eta$ . Отметим также, что максимальные значения параметра порядка  $s$ , наблюдаемые в LC-области при переходах СВ-состояние–MSB-состояние для континуальной модели оказываются ниже, чем в случае простой кубической решетки, где они достигают значений, близких единице [21]. В нашем случае соответствующие значения  $s$  не превышают 0.6–0.8 (рис. 3–5).

Высокие значения  $\eta$  в области перехода и более низкие сравнительно с решеточной моделью значения параметра порядка в MSB(LC)-состоянии для континуальной модели объясняются различием энтропийных эффектов.

На рис. 7 показана зависимость уменьшения энтропии на сегмент  $-\Delta S$  от значения параметра порядка  $s$  при ориентационном упорядочении щетки. Для простоты ограничимся случаем, когда как в исходном неупорядоченном состоянии, так и в конечном – упорядоченном, рассматриваемые цепи не растянуты, хотя при строгом количественном анализе растяжение цепей в щетке должно быть учтено. В частности, именно рост растяжения с увеличением  $\sigma$  в СВ-состоянии определяет зависимость характера перехода от  $\sigma$ . Однако для качественной и даже приближенной количественной интерпретации данные, представленные на рис. 7, оказываются достаточными.

Кривая 1 на рис. 7 определяет потерю энтропии на сегмент при ориентации цепей в континуальной модели  $-\Delta S_{cont}$  по схеме Онзагера [29]

$$-\Delta S_{cont} = \int f(\theta) \ln(4\pi f(\theta)) d\Omega, \quad (15)$$

где  $f(\theta)$  – пробная функция Онзагера

$$f(\theta) = (\alpha/4\pi)(\text{ch}(\alpha \cos(\theta))/\text{sh}\alpha), \quad (16)$$

$\alpha$  – подгоночный параметр, связанный с параметром порядка соотношением

$$s = 1 - (3/\alpha)(\text{cth}\alpha - 1/\alpha) \quad (17)$$

Интегрирование в уравнении (15) осуществляется по всей области изменений телесного угла  $\Omega$ .

Для модели цепи на кубической решетке уменьшение энтропии на сегмент  $-\Delta S_{latt}$  при упорядочении (рис. 7, кривая 2) определяется по формуле [30]

$$\begin{aligned} -\Delta S_{latt} = & (1 + 2s)/3 \ln(1 + 2s) + \\ & + 2/3(1 - s) \ln(1 - s) \end{aligned} \quad (18)$$

Как видно из рис. 7, потеря энтропии при упорядочении до достижения одного и того же значения параметра порядка  $s$  в случае континуальной модели значительно больше, чем в случае решеточной модели. Более того, при  $s \rightarrow 1$  потеря энтропии для решеточной модели остается конечной, а для континуальной она бесконечно возрастает как  $\ln(1 - s)$ . Отметим, что эти закономерности подробно обсуждались в литературе более 20 лет назад в связи с зависимостью характеристик LC в растворе полугибких полимерных цепей от механизма гибкости цепей [31].

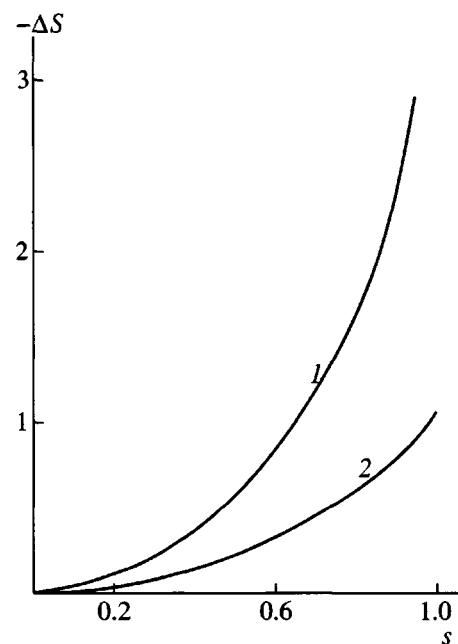


Рис. 7. Графики зависимостей энтропийных потерь  $-\Delta S$  как функций параметра порядка  $s$ : 1 – континуальная модель, 2 – решеточная модель.

В нашей системе резкое увеличение  $-\Delta S$  с ростом  $s$  приводит к тому, что наблюдаемые значения  $s$  в области перехода значительно меньше, чем в решеточной модели. В то же время квадрат величины параметра порядка  $s$  определяет вклад анизотропных взаимодействий в свободную энергию (уравнение (6)). Из-за относительной малости  $s$  в случае континуальной модели этот вклад может компенсировать энтропийные потери лишь при сравнительно больших значениях  $\eta$ .

Таким образом, зависимости, представленные на рис. 7 позволяют качественно интерпретировать изменение характеристик перехода: уменьшение  $s$  и рост  $\eta$  в континуальной модели сравнимо с решеточной.

Приведем грубые количественные оценки значения  $\eta$  для фазовых переходов в условиях равновесия. Скачкообразные прямые переходы наблюдались для континуальной модели в случае  $\sigma = 0.1$  и  $0.2$ . Как было отмечено при обсуждении рис. 6, можно ожидать, что равновесная кривая фазовых переходов для континуальной модели, как и для решеточной модели, смещена к нижней спинодали. Следовательно, MSB-состояния, наблюдавшиеся при обратном переходе для  $\sigma = 0.1$  и  $\eta = 5.5-5.4$ , можно считать близкими к равновесным для данного перехода. Для  $\sigma = 0.2$  область существова-

вания метастабильных состояний достаточно узка ( $\eta = 5.0\text{--}5.2$ ), значит, соответствующая точка на равновесной кривой лежит в этой узкой области изменений  $\eta$  (рис. 6).

Значения  $\eta$ , соответствующие равновесным переходам в случаях континуальной и решеточной моделей, можно приблизенно определить, приравняв соответствующие  $-\Delta S$  к величинам, определяющим выигрыш энергии при ориентации сегмента в случае перехода щетки от неупорядоченного к частично упорядоченному состоянию. Выигрыш энергии для соответствующих значений  $-\Delta S$  (а, следовательно, значений  $s$ ), может быть найден из выражения (6).

Как отмечалось выше, значение  $s$  при фазовом переходе в случае решеточной модели близко к единице. Из формулы (18) следует, что при  $s \rightarrow 1 - \Delta S_{latt} \rightarrow \ln 3 = 1.1$  Значение  $\eta$ , определенное по уравнению (6) для данных  $-\Delta S$  и  $s$ , равно 2.2. Значения  $\eta$ , наблюдаемые при равновесных переходах для решеточной модели, при изменении  $\sigma$  от 0.1 до 0.2, меняются в пределах 3.2–2.7 (рис. 6).

Для континуальной модели при фазовом переходе от СВ- к MSB-состоянию значение  $s = 0.62$ , что соответствует  $-\Delta S_{cont} = 0.92$ . Величина  $\eta$ , определенная по уравнению (6) для данных  $-\Delta S$  и  $s$ , равна 4.8. Наблюданное равновесное значение  $\eta$  для континуальной модели лежит в интервале 5.0–5.5 ( $\sigma = 0.1\text{--}0.2$ ).

Видно, что оцененные значения  $\eta$  достаточно близки к наблюдаемым.

Представляет интерес сравнение фазового поведения щетки, состоящей из цепей с анизотропными взаимодействиями, с поведением полимерного раствора из таких же цепей.

Как показано в работе [21], граничные концентрации микрофаз в MSB-щетке лежат на биномиали, описывающей фазовое разделение соответствующего раствора. Параметр порядка в неупорядоченной фазе щетки отличен от нуля (в растворе он равен нулю). В упорядоченной фазе параметр порядка в щетке совпадает с получаемым для раствора при тех же условиях [21].

Таким образом, в работе с помощью метода, в основе которого лежит комбинация двух алгоритмов – броуновской динамики и самосогласованного

среднего поля, было исследовано поведение анизотропной полимерной щетки в сплошной среде при изменении параметров  $\sigma$  и  $\eta$ .

Показано, что при изменении  $\eta$  в щетке с низкими значениями  $\sigma$  осуществляются скачкообразные фазовые переходы от СВ- к MSB (или LC)-состоянию (прямой переход, при росте  $\eta$ ), или от MSB- к СВ-состоянию (обратный переход, при уменьшении  $\eta$ ). Для наблюдавшихся переходов проявляются эффекты гистерезиса. Сравнение полученных для континуальной модели результатов с результатами для модели на простой кубической решетке [21], показало, что сценарии переходов не зависят от выбранной модели, а количественные отличия характеристик переходов обусловлены различием в энтропийных эффектах.

Авторы признательны сотрудникам Петергофского центра телекоммуникаций при Санкт-Петербургском университете В.И. Золотареву, В.Л. Сениной и Ю.П. Галюку за содействие, оказанное при выполнении высокопроизводительных вычислений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamley I.W. The Physics of Block Copolymers. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998.
2. Halperin A., Tirel M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
3. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
4. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
5. Alexander S. // J. Phys. Paris. 1977. V. 38. № 8. P. 977.
6. De Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
7. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
8. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
9. Бирштейн Т.М., Караев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1001.
10. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
11. Жулина Е.Б., Прянищев В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.

12. Scheutjens J.M., Fleer G.J. // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 12. P. 1619.
13. Скворцов А.М., Павлушкин И.В., Горбунов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
14. Cosgrove T., Heath T., van Lent B., Leermakers F., Scheutjens J.M. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 7. P. 1692.
15. Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M., Cosgrove T.V., Vincent B. *Polymer at Interfaces*, London: Chapman and Hall, 1993.
16. Klushin L.I., Birshtein T.M., Amoskov V.M. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 25. P. 9156.
17. Misra S., Mattice W., Napper D. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 24. P. 7090.
18. Pryamitsyn V.A., Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 25. P. 8260.
19. Merkurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M., Fleer G.J., Zhulina E.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 3. P. 1072.
20. Merkurieva A.A., Birshtein T.M., Zhulina E.B., Yakovlev P., van Male J., Leermakers F.A.M. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 12. P. 4739.
21. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
22. Birshtein T.M., Amoskov V.M., Merkurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 151.
23. Saphiannikova M.G., Pryamitsyn V.A., Cosgrove T. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6662.
24. Saphiannikova M.G., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2747.
25. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
26. Maier W., Zaupe A. // *Z. Naturforsch. A*. 1959. V. 14. № 10. P. 4569.
27. Fixman M. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 4. P. 1195.
28. Амосков В.М., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 612.
29. Onsager L. // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1949. V. 51. № 4. P. 627.
30. Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М., Черняевский М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 844.
31. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989.

## Microphase Separation in Brushes Capable of Liquid Crystal Ordering

**A. A. Darinskii\*, A. I. Tupitsyna\*\*, T. M. Birshtein\*,  
M. G. Saf'yannikova\*, V. M. Amoskov\*, and I. Emri\*\*\***

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

\*\*Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia

\*\*\*Center of Experimental Mechanics, University of Ljubljana, Slovenia

**Abstract**—The behavior of an anisotropic polymer brush in a continuous medium with varying grafting density  $\sigma$  and anisotropic interaction parameter  $\eta$  was studied by a method based on the combination of Brownian dynamics and mean-field algorithms. It was shown that, as  $\eta$  in a brush with small  $\sigma$  values changes, stepwise phase transitions from the state of a conventional brush to the microphase-separated or the fully liquid crystalline state (forward transition with an increase in  $\eta$ ), as well as from the microphase-separated brush to the conventional brush (reverse transition with a decrease in  $\eta$ ), takes place. Hysteresis effects are displayed for these transitions. A comparison of the results obtained in terms of the continuum model and the model of walk on a simple cubic lattice showed that transition scenarios are independent of the model selected and the quantitative differences in transition characteristics are due to the difference in entropic effects.