

УДК 541.64:539.199

КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК С *n*-КЛАСТЕРНЫМИ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯМИ¹

© 2003 г. В. М. Амосков, Т. М. Бирштейн

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

Аналитически и методом численного решения уравнений самосогласованного поля на решетке исследован механизм самоорганизации плоских полимерных щеток при коллапсе. В качестве примера рассмотрены щетки с *n*-кластерными взаимодействиями. Изучено влияние исходной гетерогенности щетки. Исследована роль критической плотности прививки. Показаны различия в сценарии коллапса щетки с докритической и закритической плотностью прививки. Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями коллапса щеток с другими дополнительными взаимодействиями (полиэлектролитными и анизотропными щетками, а также щетками в бинарном растворителе с несмешивающимися компонентами).

ВВЕДЕНИЕ

Резкое уменьшение размеров (коллапс) характерно для целого ряда полимерных систем (индивидуальные макромолекулы, гели, щетки), погруженных в растворитель, при эффективном ухудшении качества растворителя. Особо интересными являются системы, для которых коллапс реализуется как скачкообразный фазовый переход (фазовый переход первого рода).

Разработка теории коллапса полимерных щеток, ведущаяся уже более 10 лет, продемонстрировала удивительное многообразие сценариев коллапса щеток в зависимости от соотношения размеров цепей и плотности их прививки, с одной стороны, и от физикохимии системы – с другой [1].

Ухудшение качества растворителя, вызывающее коллапс щеток, в случае плоской геометрии может приводить или не приводить к нарушению однородности щеток в направлении, параллельном плоскости прививки. В первом случае (реализующемся при разумной плотности прививки для не слишком длинных цепей) коллапсированная

щетка представляется совокупностью “привязанных мицелл” или “осьминогов” (“pinned micelle”, “octopus”). Термодинамика образования таких структур рассмотрена в работах [2–6].

В дальнейшем мы ограничимся исследованием другого случая, когда коллапс происходит при сохранении латеральной однородности щеток. Примечательно различающимися сценариями коллапса являются при этом постепенный нефазовый переход в уплотненное состояние и образование новой коллапсированной фазы по механизму фазового перехода первого рода. В плоских полимерных щетках в зависимости от характера взаимодействий в системе реализуются оба эти сценария.

В стандартном случае незаряженных цепей в щетке система полимер–растворитель описывается моделью Флори–Хаггинса с параметром парных взаимодействий χ . Рост χ , т.е. ухудшение качества растворителя, приводит к коллапсу щетки, осуществляющемуся постепенно без образования новой фазы. Термодинамика коллапса детально исследована в ряде работ [7–11].

Фазовый характер коллапса плоской щетки возможен лишь при наличии дополнительных специфических взаимодействий. Существует критическая плотность прививки σ^* (число цепей на единицу поверхности, определяемую как квадрат

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33127), фонда INTAS (грант 99-01852) и программы NWO.

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

длины статистического сегмента цепи), такая, что переходы при $\sigma < \sigma^*$ и $\sigma > \sigma^*$ значительно различаются [1].

При $\sigma < \sigma^*$ возникновение коллапсированной фазы в точке перехода осуществляется скачкообразно по механизму фазового перехода первого рода. В пределе $N \rightarrow \infty$ (N – длина цепей) новая фаза образуется в исчезающе малой части щетки и средние характеристики щетки не претерпевают скачкообразных изменений, что типично для фазовых переходов второго рода.

При $\sigma > \sigma^*$ коллапсированное состояние появляется путем постепенного изменения плотности всей или части щетки.

В классе систем полимер–низкомолекулярный растворитель теоретически исследованы некоторые системы; приведем их характеристики и основные результаты.

***n*-Кластерная модель де Женна.** Цепи щетки характеризуются изотропными взаимодействиями с аномальным поведением одного из высших ($n > 2$) членов вириального разложения свободной энергии системы, т.е. обращением *n*-го члена в нуль с последующим переходом к отрицательным значениям (притяжению) при положительном значении предшествующих вириальных коэффициентов [12–15]. Напомним, что в обычной модели Флори–Хаггинса коллапс щетки связан с обращением в нуль и переходом к отрицательным значениям второго вириального коэффициента ($0.5 - \chi$), причем разложение свободной энергии системы начинается именно с этого ($n = 2$) коэффициента (из-за прививки цепей к поверхности их трансляционная энтропия в расчете на звено стремится к нулю, как для растворов полимеров при $N \rightarrow \infty$).

Введение *n*-кластерных взаимодействий означает, что звеньям полимера становится выгодно объединяться в кластеры по $n > 2$ звеньев, тогда как парные контакты продолжают оставаться невыгодными. Фазовый характер перехода в щетке выражен тем сильнее, чем больше значение *n*. Критическая плотность прививки является функцией *n*. *n*-Кластерная модель будет использована как базовая модель в этой работе.

Отметим, что имеется большое число работ, в которых специфическое притяжение сегментов (образование связанный пары $n = 2$ или ассоциата

из *n* сегментов) рассматривается на основе прямого расчета вероятности образования ассоциата с использованием закона действующих масс (см. Приложение C). В значительной части эти работы направлены на изучение золь–гель–перехода, что не актуально для системы цепей, связанных поверхностью щетки. Вместе с тем прямой расчет вкладов ассоциатов в свободную энергию системы позволяет проанализировать структуру фазовых диаграмм. Такой подход представляется более строгим, чем подход, базирующийся на априорной модели де Женна. Однако, как показано в Приложении C, простая модель де Женна хорошо описывает все многообразие фазовых диаграмм, полученных в теории ассоциации, и, более того, дает возможность наглядной интерпретации закономерностей структуры этих диаграмм, что и позволяет нам ограничиться использованием простой модели при анализе фазового расслоения в щетках. Мы вернемся к вопросу о соотношении между теорией ассоциации и *n*-кластерной моделью в Приложении C.

Полиэлектролитные щетки. Эти щетки образованы ионизованными или ионизующимися цепями полимера [16–22]. Мобильные противоионы, нейтрализуя щетку как целое и удерживающие ее, растягивают щетку за счет осмотического давления. При ухудшении качества растворителя (изменении знака второго вириального коэффициента) щетка коллапсирует с образованием новой фазы, если плотность прививки достаточно мала ($\sigma < \sigma^* \sim 1/80$). Коллапс полиэлектролитной щетки может быть описан в рамках схемы *n*-кластерной модели при $n = 2$ и положительном значении первого вириального коэффициента, связанного с потерей энтропии удерживаемых щеткой противоионов.

В последние годы обсуждается еще один механизм коллапса полиэлектролитных щеток, связанный с корреляционным электростатическим вкладом в свободную энергию системы [23].

Анизотропные щетки. Эти щетки образованы макромолекулами, содержащими мезогенные фрагменты в главной цепи и способными при охлаждении к термотропному упорядочению (термотропному коллапсу). Взаимодействия сегментов таких цепей сильно зависит от их взаимной ориентации. При не очень больших плотностях

прививки ($\sigma < \sigma^* \sim 1/5$) термотропный коллапс проходит путем появления новой фазы [24–29].

Щетки в бинарном растворителе. Щетки с ограниченно совместимыми компонентами образованы макромолекулами, содержащими распределенные по цепи гидрофильные и гидрофобные группы. Благодаря последнему как вода, так и органические соединения могут являться для них хорошими растворителями. Взаимная несовместимость растворителей инициирует фазовый характер смены растворителя внутри щетки ($\sigma < \sigma^* \sim 1/50$) при добавлении лучшего растворителя во внешнюю среду. Это сопровождается немонотонным изменением размеров щетки с первоначальным переходом в коллапсированное состояние. Весь процесс развивается в узкой области однородной смеси компонентов растворителя [30–33].

Концентрационно зависимые значения χ . Вернемся к *n*-кластерной модели. Эта модель может трактоваться также в рамках обычной теории Флори–Хаггинса с параметром χ , зависящим от концентрации. Такая зависимость нередко наблюдается при анализе экспериментов по водным растворам полимеров, и *n*-кластерная модель была введена для объяснения аномального поведения водных растворов полиоксиэтилена (ПОЭ). В последние годы были предложены и другие модели, приводящие к зависимости χ от концентрации [34–36]. Они подробно проанализированы в работе [37].

Основная идея этих моделей состоит в предположении о существовании двух конформационных состояний мономерных единиц (гидрофильной и гидрофобной конформаций для ПОЭ в воде), отличающихся взаимодействиями полимер–полимер и полимер–растворитель. Это приводит к зависимости “конформационного состава” полимера и эффективной константы парных взаимодействий от концентрации полимера. Рост эффективного параметра взаимодействия с концентрацией (как и в *n*-кластерной модели) делает возможным фазовый переход при коллапсе щетки [38].

Отметим также, что можно проследить наличие некоторой аналогии между системами с двумя состояниями мономеров и системами, помещенными в бинарный растворитель.

К настоящему времени четко выработалась определенная стратегия теоретических исследований фазовых переходов в полимерных щетках. В первую очередь устанавливается сам факт и положение фазового перехода. Для этого достаточно аппроксимация плоской щетки простейшей моделью ящика (box-model) [39, 40] и исследование равновесного поведения модели путем минимизации ее свободной энергии при использовании, в частности, метода скейлинга. Разумеется, в рамках такой однородной модели фазовый переход осуществляется по принципу “все или ничего”, затрагивая всю щетку как целое.

Более детальные теории, базирующиеся на теории самосогласованного поля, реализуемой как аналитически, так и численными методами, а также методы компьютерного моделирования указывают на целый ряд особенностей фазового перехода в щетках. Оказывается, что новая коллапсированная фаза, возникающая в точке перехода, образуется лишь во внутреннем подслое щетки. Щетка расслаивается на плотный субслой около поверхности прививки и наружный набухший субслой на периферии щетки, т.е. в ней существуют обе фазы (микрофазы). С дальнейшим изменением параметра, управляющего переходом (температура, качество растворителя, состав смешанного растворителя и т.п.), происходит постепенный рост толщины плотной микрофазы за счет уменьшения толщины внешнего набухшего субслоя в микрофазно сегрегированной (MSB) щетке.

Аналитические теории фазового перехода в щетках с различными взаимодействиями [13–15, 21, 22, 37] были разработаны на основе обобщения теории щетки для модели Флори–Хаггинса [41–46]. Все эти теории рассматривают лишь старшие по степени полимеризации привитых цепи N (для плоских щеток пропорциональные N) вклады в геометрические характеристики, т.е. толщину щеток (как целого) и отдельных субслоев и, как оказывается, не способны описать такие характеристики, если они обладают более слабой зависимостью от N .

Наиболее детальный и не содержащий указанного ограничения анализ коллапса щеток удается провести на основе численного решения уравнений самосогласованного поля. Этот метод впервые был применен Scheutjens и Fleer [47] для ис-

следования адсорбции полимеров на поверхности и многократно модернизировался для исследования других полимерных систем [48]. Оказалось [28], что при $\sigma < \sigma^*$ толщина скачкообразно возникшей плотной фазы в точке перехода пропорциональна $N^{1/2}$, тогда как полная толщина щетки пропорциональна N . Само положение точки перехода (значение управляющего параметра перехода) также является функцией N . Поскольку доля сегментов в коллапсированной фазе в точке перехода пропорциональна $N^{-1/2}$, скачок усредненных характеристик щетки в точке фазового перехода убывает с ростом N , а в пределе $N \rightarrow \infty$ возникновение новой фазы вообще не приводит к скачку усредненных характеристик щетки, поэтому переход проявляется как фазовый переход второго рода.

Как уже говорилось, дальнейшее изменение управляющего параметра перехода ведет к постепенному росту толщины коллапсированной микрофазы, так что переход растянут в широком интервале изменения управляющего параметра. Во всем интервале в щетке содержатся обе (коллапсированная и растянутая) микрофазы. Подчеркнем, что существование микрофаз наблюдается не только при $\sigma < \sigma^*$, но и при $\sigma > \sigma^*$.

В принципе, затянутый характер фазового перехода в щетках не удивителен. Набухшие в растворителе щетки неоднородны, их плотность спадает по мере удаления от плоскости прививки. Такая неоднородность сама по себе должна приводить к картине растянутого перехода. При продвижении коллапсирующей микрофазы к периферии щетки остающаяся набухшая микрофаза все менее способна к коллапсу. Эффект имеет место даже тогда, когда структура остающейся микрофазы совпадает со структурой этой части набухшей щетки.

С другой стороны, возможность самоорганизации системы в процессе перехода, состоящая в переносе цепей как целого из набухшей в коллапсированную микрофазу, приводит к дополнительному изменению характеристик набухшей фазы и к затянутому переходу. Этот механизм был подробно исследован в работах [49, 50]. Однако исходная неоднородность щетки никак не принималась во внимание.

В настоящей работе проанализируем влияние исходной неоднородности плоской щетки на кар-

тину коллапса, происходящего по механизму фазового перехода. В качестве модели будет рассмотрена модель щетки с *n*-кластерными взаимодействиями. Для учета именно исходной гетерогенности наложим запрет на перераспределение цепей как целого между плотной и набухшей фазой в процессе перехода, т.е. на самоорганизацию системы при переходе. Полученные результаты будут сопоставлены с результатами исследования перехода методом самосогласованного поля, причем как с результатами аналитической теории, которую удается построить для случая *n*-кластерных взаимодействий [13], так и с результатами численного анализа. Будет показано, что, хотя исходная неоднородность и обеспечивает разделение на микрофазы и постепенное изменение их размеров в процессе перехода, роль самоорганизации щетки в процессе перехода является весьма существенной, а в точке перехода – определяющей.

На основе детального анализа результатов аналитической теории самосогласованного поля будет показана роль предельной плотности прививки σ^* , дискриминирующей характер перехода, и подробно обсужден механизм перехода в зависимости от соотношения σ и σ^* . Сопоставление результатов аналитической теории и численных расчетов, базирующихся на методе самосогласованного поля, позволит продемонстрировать влияние конечной длины цепей на характеристики системы вблизи точки перехода.

ТЕОРИЯ ССП И *n*-КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В приближении молекулярного поля к неоднородным системам свободная энергия неоднородной системы (в единицах kT) может быть разделена на два слагаемых – энтропию системы невзаимодействующих цепей S (или упругую энергию F_{el}) и энергию близкодействующих взаимодействий F_{int} , вычисленных в приближении локальной однородности системы [51]:

$$F = F_{int} - S = F_{int} + F_{el} \quad (1)$$

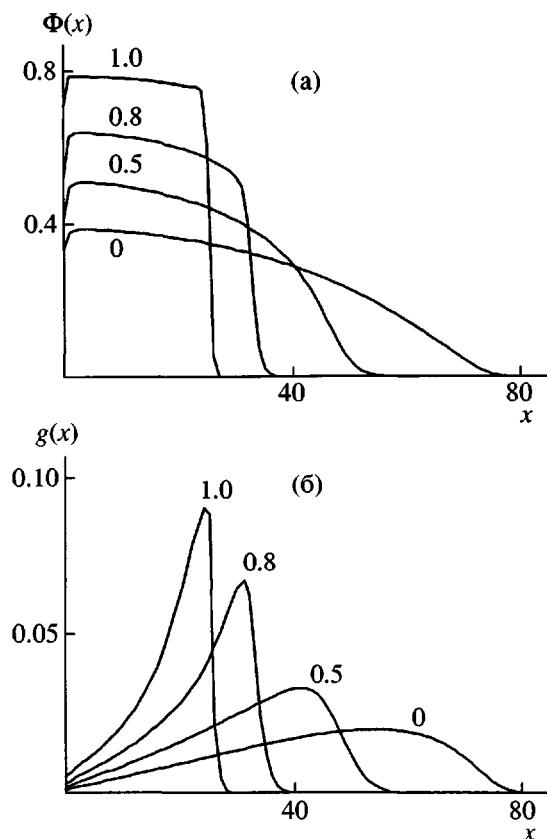


Рис. 1. Профили плотности (а) и распределения свободных концов (б) при изменении качества растворителя χ (цифры у кривых) для модели Флори–Хаггинса. $N = 200$, $\sigma = 0.1$.

При этом энергию взаимодействий системы, неоднородной только в одном направлении, можно представить в виде

$$F_{int} = \int_0^H f_{int}(\Phi) dx \quad (2)$$

(x – координата, отсчитываемая в перпендикулярном к плоскости прививки направлении, H – высота щетки, f_{int} – плотность энергии взаимодействий; рассматривается свободная энергия на единицу площади прививки). Для n -кластерной модели энергия взаимодействий определяется так:

$$f_{int}(\Phi) = (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi(\Phi - \Phi^2) + \rho(\Phi - \Phi^n) \quad (3)$$

Здесь $\Phi \equiv \Phi(x)$ – распределение плотности звеньев полимера, χ – параметр Флори парных взаимодействий, ρ – параметр де Женна n -кластерных

взаимодействий и $n > 2$. При $n = 2$ или $\rho = 0$ имеем обычное выражение для решеточной модели Флори–Хаггинса.

В терминах лишь парных взаимодействий в системе с $\chi_{eff} = \chi_{eff}(\Phi)$ имеем

$$f_{int} = (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \chi_{eff} \Phi (1 - \Phi),$$

где

$$\chi_{eff} = \chi + \rho \frac{1 - \Phi^{n-1}}{1 - \Phi}$$

Отметим, что вклад зависящих от Φ взаимодействий в осмотическое давление

$$\pi \sim \Phi^2 \frac{\partial(f_{int}/\Phi)}{\partial \Phi}$$

может быть также представлен в обычной форме теории Флори

$$\pi(\Phi) = -\Phi - \ln(1 - \Phi) - \bar{\chi} \Phi^2, \quad (4)$$

где роль “парного” параметра взаимодействий играет величина [37]

$$\bar{\chi} = \chi_{eff} - (1 - \Phi) \frac{\partial \chi_{eff}}{\partial \Phi}$$

Для используемой модели имеем

$$\bar{\chi} = \chi + \rho(n-1)\Phi^{n-2}$$

В дальнейшем для упрощения записей будем обычно использовать безразмерные координату и высоту щетки, нормированные на контурную длину цепей

$$z = x/Na, \quad h = H/Na \quad (5)$$

Здесь N – длина (количество звеньев) цепей щетки, a – размер одного звена, который будем считать равным единице.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ СЦЕНАРИЙ КОЛЛАПСА

На рис. 1 представлены профили плотности и распределения свободных концов плоской щетки, рассчитанные численно методом Схойтенса–Флира [48] при плотности энергии взаимодействия, определяемой уравнением (3) при $\rho = 0$ и возрастании значения χ от нуля до единицы, что в

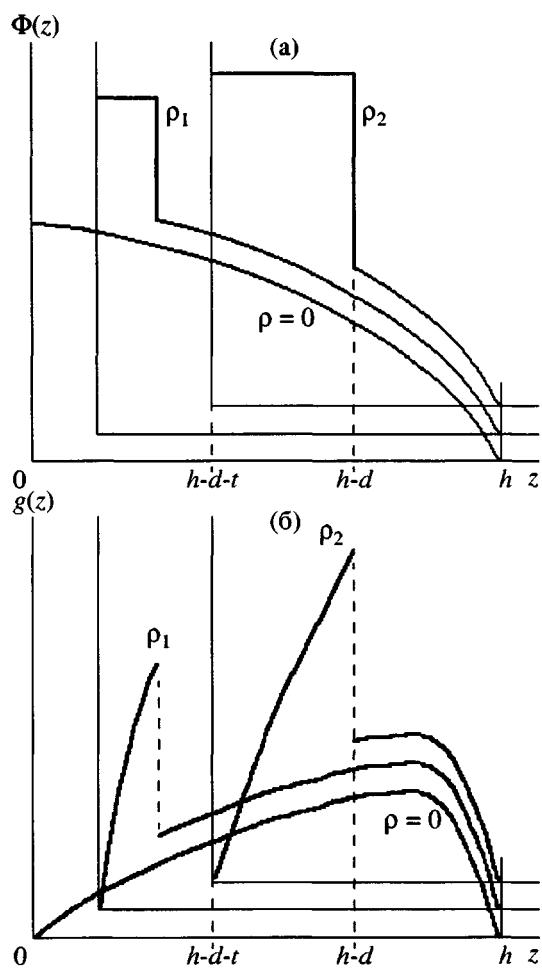


Рис. 2. Сценарий коллапса щетки, связанный с ее гетерогенностью. Профили плотности $\Phi(z)$ (а) и распределения свободных концов $g(z)$ (б) при $\rho = 0$, ρ_1 и $\rho_2 > \rho_1$. Правые концы кривых $\Phi(z)$ и $g(z)$ лежат в точках $(x, y) = (h, 0), (h, \Delta), (h, 2\Delta)$ соответственно, где Δ – произвольный параметр.

обычной модели взаимодействия Флори–Хаггинаса (при $\rho = 0$) приводит к постепенному коллапсу, причем переход не носит фазового характера. При $\chi = 0$ картина отвечает параболическому распределению плотности, и гетерогенность системы выражена в данном случае наиболее сильно. Поэтому в дальнейшем в формуле (3) положим $\chi = 0$ и будем исследовать коллапс щетки при возрастании параметра ρ . Такой коллапс осуществляется по механизму фазового перехода через микрофазно разделенное состояние щетки [13].

Чтобы рассмотреть гетерогенный сценарий коллапса без эффекта самоорганизации щетки в ходе коллапса, введем модель, представленную на рис. 2 и 3. На рис. 2 показан исходный профиль

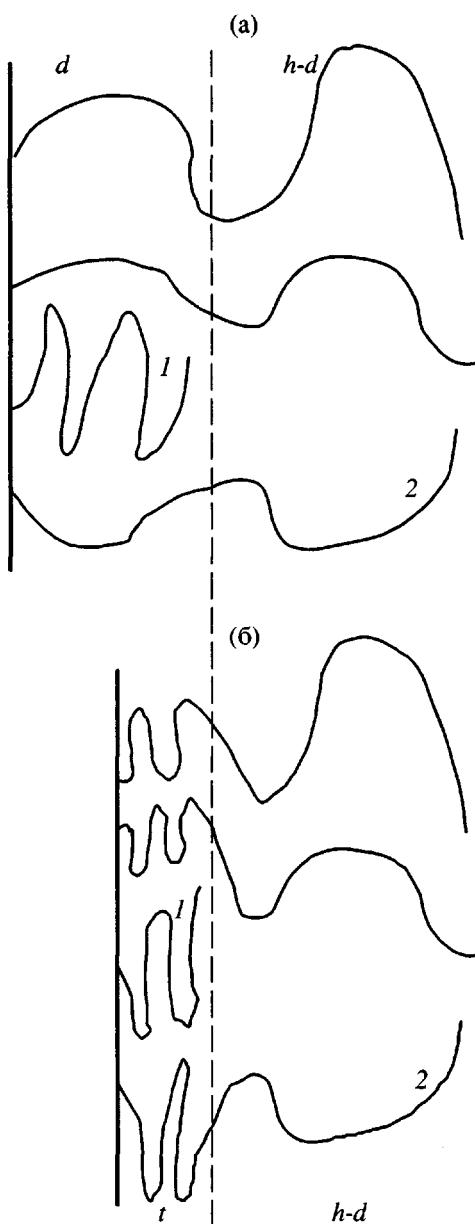


Рис. 3. Условное изображение “гетерогенного” коллапса щетки. Цифры 1 и 2 – два типа цепей в щетке относительно выбранной границы раздела $z = d$.

плотности (рис. 2а) и распределение свободных концов (рис. 2б) в щетке при $\chi = 0$ и $\rho = 0$. Пусть при некотором значении $\rho > 0$ щетка находится в микрофазно разделенном состоянии, т.е. в ее внутреннем исходно более концентрированном слое образуется плотная фаза, а на периферии возникает набухший слой. Поскольку в данном разделе полагаем, что вся картина микрофазового раслоения связана только с исходной неоднородностью щетки, не претерпевающей реорганизации,

внешний набухший слой не должен измениться при микрофазовом разделении. Иными словами, профиль плотности и функция распределения концов справа от межфазной границы должны оставаться неизменными, как показано на рис. 2 и 3.

Как известно, щетка в хорошем растворителе $\chi = \rho = 0$ и в условиях не слишком густой прививки хорошо описывается формулами [42–44]

$$\begin{aligned}\Phi(z) &= \frac{3\pi^2}{8}(h^2 - z^2) \\ g(z') &= \frac{3}{h^3}z'\sqrt{h^2 - z'^2} \\ h &= \left(\frac{4\sigma}{\pi^2}\right)^{1/3},\end{aligned}\quad (6)$$

где использованы безразмерные величины (5); z' – безразмерная высота свободного конца цепи, а профиль плотности $\Phi(z)$ и функция распределения свободных концов $g(z')$, очевидно, удовлетворяют условиям нормировки

$$\int_0^h \Phi(z) dz = \sigma \quad (7)$$

$$\int_0^h g(z') dz' = 1 \quad (8)$$

Пусть толщина внутреннего слоя до коллапса равна d (рис. 3а), а после коллапса стала равной t (рис. 3б). Поскольку в нашей модели концы цепей не должны пересекать межфазную границу, суммарное число цепей в плотном слое определяется соотношением

$$G = 1 - \int_d^h g(z') dz'$$

Уменьшение толщины слоя от d в набухшем состоянии до t в коллапсированном, т.е. изменение масштаба с очевидностью приводит к возрастанию плотности свободных концов $g(z')$ внутри слоя и к скачку функции $g(z')$ на межфазной границе. На рис. 2б показан такой скачок в естественном предположении, что функция распределения свободных концов меняется в меру изменения масштаба. Тем самым рассматриваем сценарий равномерного сжатия части щетки ($z < d$) с коэф-

фициентом $k = t/d < 1$, т.е. когда значения плотности звеньев $\Phi^{(c)}(kz)$ и распределение свободных концов $g^{(c)}(kz')$ в коллапсированной (c) фазе отличаются от соответствующих значений $\Phi^{(s)}(z)$ и $g^{(s)}(z')$, которые были до сжатия в набухшей (s) фазе только постоянным множителем:

$$\Phi^{(c)}(kz) = \frac{1}{k}\Phi^{(s)}(z) \quad \text{и} \quad g^{(c)}(kz') = \frac{1}{k}g^{(s)}(z') \quad (9)$$

Это, очевидно, сохраняет нормировки (7) и (8). В простейшем варианте коэффициент k может быть выбран равным $k = \Phi^{(s)}(0)$, т.е.

$$t = \Phi^{(s)}(0)d, \quad (10)$$

что соответствует сжатию щетки у плоскости прививки до максимальной плотности, равной единице.

Перейдем теперь к свободной энергии микрофазно разделенной щетки. Свободная энергия щетки состоит из двух слагаемых – упругого растяжения и объемных взаимодействий, как это отражено в формуле (1). Для вычисления энтропии (упругой энергии) на единицу поверхности в работе [41] была предложена формула (напомним, что используются безразмерные величины (5))

$$F_{el} = N\sigma \int_0^h g(z') \Delta F_{el}(z') dz', \quad (11)$$

где $\Delta F_{el}(z')$ – энергия растяжения одной цепи, свободный конец которой лежит на расстоянии z' от плоскости прививки. Для гауссовой модели щетки имеем [41]

$$\Delta F_{el}(z') = \frac{3}{2} \int_0^{z'} E(z, z') dz = \frac{3\pi^2}{16} z'^2 \quad (12)$$

Здесь $E(z, z')$ – функция локального растяжения на высоте z (от плоскости прививки) цепи, свободный конец которой лежит на высоте z' :

$$E(z, z') = \frac{dz}{dn} = \frac{\pi}{2} \sqrt{z'^2 - z^2}, \quad (13)$$

а $dn = \frac{\Delta N(z, z')}{N}$ – доля звеньев на высоте z одной цепи, свободный конец которой расположен на высоте z' .

При образовании плотной микрофазы в рассматриваемом гетерогенном сценарии изменяется лишь свободная энергия субслоя начальной толщины d . Энергия взаимодействий субслоя, приходящаяся на одно звено, получается очевидной модификацией уравнений (2) и (3)

$$F_{int}(z < d) = \frac{1}{\sigma} \int_0^d f_{int}(z) dz \quad (14)$$

Упругая энергия этого субслоя, приходящаяся на одно звено, представляется выражением

$$\begin{aligned} F_{el}(z < d) = & \int_0^d g(z') \left(\frac{3}{2} \int_0^{z'} E(z, z') dz' \right) dz + \\ & + \int_d^h g(z') \left(\frac{3}{2} \int_0^d E(z, z') dz' \right) dz', \end{aligned} \quad (15)$$

где первое слагаемое дает вклад внутренних цепей рассматриваемого субслоя (цепи типа 1 на рис. 3), а второе слагаемое – вклад проходных цепей (цепи типа 2 на рис. 3). Сумма (1) выражений (14) и (15) дает полную свободную энергию на звено $F^{(s)}(z < d)$ субслоя ($z < d$) набухшей щетки.

С учетом соотношений (9) полная свободная энергия плотного слоя, приходящаяся на одно звено $F^{(c)}(z < t) = F_{int} + F_{el}$, вычисляется по тем же формулам (14) и (15), что и свободная энергия на звено набухшего слоя $F^{(s)}(z < d)$. При этом можно считать, что функции $E(z, z')$ в уравнении (12) переходит в функцию $kE(kz, kz')$, справедливую для цепочек первого типа рис. 3 и приближенно верную для цепочек второго типа.

Таким образом, разность свободных энергий щетки, содержащей коллапсированную микрофазу, и щетки в исходном набухшем состоянии равна

$$\Delta F = F^{(c)}(z < t) - F^{(s)}(z < d) + \gamma \quad (16)$$

(γ – свободная энергия межфазного слоя в расчете на одно звено).

На рис. 4 в качестве примера представлены зависимости разностной свободной энергии (в расчете на одно звено) от объемной доли частиц $M_2 = t/\sigma$ в плотной микрофазе при различных значениях управляющего параметра ρ (цифры у кривых). $n = 5$, $\sigma = 0.1$, $\gamma = 0$.

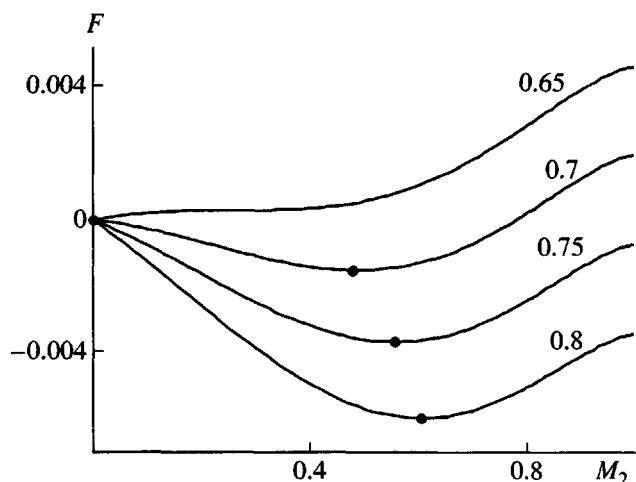


Рис. 4. Изменение свободной энергии щетки в зависимости от доли частиц M_2 в плотном слое для серии параметров *n*-кластерных взаимодействий ρ (цифры у кривых). $n = 5$, $\sigma = 0.1$, $\gamma = 0$.

вых), вычисленные для $\sigma = 0.1$ и $\gamma = 0$. Видно, что при $\rho > 0.65$ свободная энергия MSB-состояния с $M_2 > 0$ оказывается ниже свободной энергии исходного набухшего состояния, соответствующего $M_2 = 0$. Все кривые в этих условиях выгнуты вниз, их минимумы отвечают значениям $0 < M_2 < 1$, т.е. существованию плотного и набухшего субслоев в щетке. С повышением ρ величина M_2 растет, т.е. толщина $t = \sigma M_2$ плотной микрофазы увеличивается вследствие убывания набухшей микрофазы. Положение минимума не зависит от N .

Таким образом, исходная гетерогенность щетки действительно приводит к реализации фазового перехода через стадию микрофазового разделения в некотором интервале значений управляющего параметра ρ . Поскольку неоднородность плотности по высоте распределена в масштабе $\sim N$, толщина коллапсированной микрофазы должна быть при всех ρ пропорциональна N (в том числе с коэффициентом, равным нулю).

САМООРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ЩЕТКИ ПРИ КОЛЛАПСЕ

Известно несколько работ, в которых в рамках метода самосогласованного поля разрабатывается аналитическая теория самоорганизации структуры щеток в ходе коллапса [13–15, 21, 22, 37]. В частности, в случае рассматриваемых систем с *n*-кластерными взаимодействиями такая теория была впервые развита в работе [13]. Тем

не менее представляется полезным изложить более подробно алгоритм расчета и главным образом анализ результатов. Именно такой анализ позволяет четко установить физику коллапса щеток и физические основы влияния предельного значения σ^* на характер коллапса.

Если известно явное выражение для плотности энергии локальных взаимодействий в щетке $f_{int}(\Phi)$ как функции плотности звеньев полимера в щетке, то можно вычислить химический потенциал звеньев цепей щетки $\mu(\Phi)$

$$\mu(\Phi) = \frac{\partial f_{int}(\Phi)}{\partial \Phi} \quad (17)$$

К этому выражению можно всегда добавить произвольную константу. Примем для удобства следующую калибровку:

$$\mu(\Phi = 0) = 0 \quad (18)$$

Так, для щетки с n -кластерными взаимодействиями (3) при $\chi = 0$ можно записать выражение

$$\mu(\Phi) = -\ln(1 - \Phi) - \rho n \Phi^{n-1} \quad (19)$$

Пусть теперь известно выражение для того же химического потенциала как функции координаты z в щетке, которое обычно представляют в таком виде [42–46]:

$$\mu(z) = C - V(z) \quad (20)$$

Здесь $V(z)$ – так называемый самосогласованный потенциал среднего поля, образованного звеньями цепей щетки, а C – константа, определяемая условием нормировки (7).

Приравнивая выражения (17) и (20), получаем уравнение, связывающее плотность звеньев и расстояние от плоскости прививки

$$\mu(\Phi) = V(h) - V(z), \quad (21)$$

где для обеспечения (18) постоянная C в уравнении (20) может быть выбрана в виде $V(h)$, так как $\Phi(h) = 0$.

Следует обратить внимание на то, что выражение (17) в левой части уравнения (21) зависит исключительно от локальных взаимодействий в щетке и не зависит от конформационных свойств цепей в щетке. Например, щетки с n -кластерными взаимодействиями, составленные из цепей, расположенных на простой кубической или объемно центрированной кубической решетке, описываются одним и тем же химическим потенциалом (19). Напротив, самосогласованный потенциал $V(z)$ в правой части уравнения (21) является характеристикой конформационных свойств цепей щетки и не зависит от вида локальных взаимодействий.

В условиях не слишком сильных растяжений $z \ll 1$ распределение свободных цепей по размерам описывается гауссовой статистикой, что приводит к универсальному выражению [42–44]

$$V(z) = \frac{3\pi^2}{8} z^2 \quad (22)$$

Это выражение не учитывает конечной растяжимости цепей, не обнаруживая никаких особенностей при $z \geq 1$, т.е. при $x \geq Na$, когда длина растянутой цепи становится больше ее контурной длины. Поведение $V(z)$ в области z , близких к единице, зависит от конкретной модели гибкости цепи [45, 46] (см. также Приложение А). В частности, для свободно-сочлененных цепей, расположенных на объемно центрированной кубической решетке, удается получить простое аналитическое выражение [46], справедливое для всех z :

$$V(z) = -3 \ln \cos \frac{\pi z}{2} \quad (23)$$

Разумеется, первый член разложения (23) в ряд Тейлора по степеням z приводит к формуле (22). В дальнейшем, если это не будет оговорено особо, применяется выражение (23).

Отметим также, что словосочетание “модель щетки” используется в двух разных смыслах: как модель, описывающая взаимодействия в щетке и как модель, описывающая конформационные свойства цепей щетки. Поскольку это словосочетание дополняется уточняющими словами типа “модель щетки с n -кластерными взаимодействиями” или “гауссова модель щетки”, такая двусмысленность не должна приводить к недоразумениям.

Подставляя выражения (19) и (23) в (21), получаем следующее трансцендентное уравнение, позволяющее определить профиль плотности $\Phi(z)$ в щетке при заданной высоте h , которая связана с плотностью прививки уравнением (7):

$$-\ln(1 - \Phi) - n\rho\Phi^{n-1} = -3\ln\cos\frac{\pi h}{2} + 3\ln\cos\frac{\pi z}{2} \quad (24)$$

Алгоритм решения

Для дальнейшего построения вычислительно-го алгоритма необходимо прояснить вопрос, всегда ли решение $\Phi(z)$, полученное из уравнения (24), единственное.

Сначала заметим, что зависимость химического потенциала от плотности и от координаты однозначна в связи с наличием формул (19) и (20). Несложно также обращением соотношения (21) показать, что обратная зависимость $z(\mu)$ также однозначна. Следовательно, всегда однозначна и обратная зависимость $z(\Phi)$. Например, для самосогласованного потенциала (23) получаем

$$z = \frac{2}{\pi} \arccos \left\{ \exp \left(\frac{\mu(\Phi) - V(h)}{3} \right) \right\}, \quad (25)$$

поэтому для каждого значения Φ есть только одно значение z , удовлетворяющее уравнению (24).

Если зависимость $\Phi(z)$ однозначна, то равновесный профиль построен. Если же зависимость $\Phi(z)$ петлеобразна, то для построения равновесного профиля плотности и определения границы раздела фаз необходимо применить правило Максвелла или воспользоваться эквивалентным этому правилу условием равенства осмотических давлений $\pi(\Phi)$ на границе раздела фаз:

$$\pi(\Phi_1) = \pi(\Phi_2), \quad (26)$$

где $\pi(\Phi) = \Phi\mu(\Phi) - f_{int}(\Phi) = -\ln(1 - \Phi) - \rho(n - 1)\Phi^n - \Phi$.

Для определенности полагаем, что индекс 1 относится к менее плотной фазе, а индекс 2 – к более плотной, т.е. $\Phi_1 < \Phi_2$. Из уравнения (26) можно определить как положение границы раздела фаз z_t , так и плотности Φ_1, Φ_2 каждой фазы на этой границе. Использование формулы (26) оказывается более удобным, чем прямое использование правила Максвелла, требующее опреде-

ления точки равных площадей на графике в сопряженных координатах (Φ, μ) .

После построения равновесного профиля плотности можно определить плотность прививки, численно интегрируя выражение (7). Это значит, что всегда можно подобрать высоту щетки h , удовлетворяющую уравнению (7) для заданной плотности прививки σ .

Соотношение (25) позволяет вычислять плотность прививки не из формулы (7), а из более удобного практически выражения

$$\sigma = \int_0^{\Phi_{\max}} zd\Phi,$$

а при наличии петлеобразных решений уравнения (24), это выражение преобразуется к следующему виду:

$$\sigma = \int_{\Phi_1}^{\Phi_1} zd\Phi + z_t(\Phi_2 - \Phi_1) + \int_{\Phi_2}^{\Phi_{\max}} zd\Phi$$

Таким образом, общая схема построения функции $\Phi(z)$ и профиля плотности при заданных σ и ρ разработана. Отметим лишь во избежание недоразумений, что функцией $\Phi(z)$ здесь называется прямой результат решения уравнения (24), т.е. функция, которая может быть неоднозначной. Для обозначения истинного равновесного распределения плотности в щетке (с заменой петли на скачок плотности) используется термин профиль плотности при сохранении обозначения $\Phi(z)$. Нефизическую область значений $\Phi(z)$ (включая метастабильные состояния) в дальнейшем будем обозначать на рисунках штриховыми линиями.

Фазовые переходы и профили плотности

Перейдем теперь к анализу полученных решений. Как уже указывалось, возможны как однозначные, так и петлеобразные решения, описывающие две существующие микрофазы. Это связано со структурой функций $f_{int}(\Phi)$ и $\mu(\Phi)$. На рис. 5а приведена совокупность кривых, построенных по уравнению (19) в виде зависимости $\Phi(\mu)$ при $n = 5$ и разных ρ . Видно, что, начиная с некоторого ρ , кривые становятся петлеобразными, что свидетельствует о фазовом переходе. Границы раздела

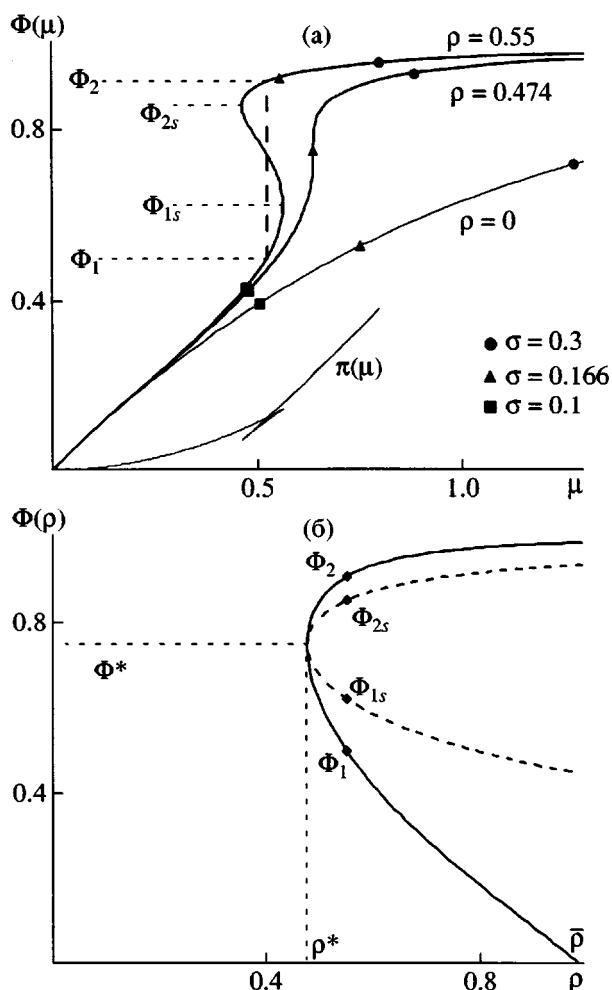


Рис. 5. а – Зависимости $\Phi(\mu)$ для нескольких параметров n -кластерных ($n = 5$) взаимодействий ρ (цифры у кривых). Выделенные точки отвечают значениям μ_{\max} и Φ_{\max} в щетке при $z = 0$ для разных величин плотности прививки σ (указаны на рисунке). Для случая $\rho = 0.55$ показан ход осмотического давления $\pi(\mu)$ для иллюстрации самопересечения. б – Фазовая диаграмма $\Phi(\rho)$. Положение бинодали – сплошная линия, а спинодали – пунктир. На обоих рисунках для $\rho = 0.55$ показаны четыре точки, принадлежащие бинодали и спинодали в качестве иллюстрации алгоритма построения кривых.

фаз, определенные по правилу Максвелла (равенству осмотических давлений $\pi(\mu)$), соединены на рис. 5а штриховой линией. Когда зависимости $\Phi(\mu)$ петлеобразны, кривая $\pi(\mu)$ является самопересекающейся петлей (показана на рис. 5а). Точка самопересечения кривой $\pi(\mu)$ соответствует значениям плотности $\Phi_{1,2}$, поскольку здесь, очевидно, выполняются условия $\mu_1 = \mu_2$ (общая абсцисса) и $\pi_1 = \pi_2$ (общая ордината). Критическая точка, разделяющая однозначные и петлеобразные кривые,

определяется из условия

$$\frac{\partial \mu}{\partial \Phi} = \frac{1}{1-\Phi} - \rho n(n-1)\Phi^{n-2} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial \Phi^2} = \frac{1}{(1-\Phi)^2} - \rho n(n-1)(n-2)\Phi^{n-3} = 0$$

(так называемое “условие точки перегиба” на зависимости $\mu(\Phi)$). Данная система уравнений легко решается [13]:

$$\Phi^* = \frac{n-2}{n-1} = \begin{cases} 0 & n = 2 \\ 0.75 & n = 5 \end{cases} \quad (27)$$

$$\rho^* = \frac{1}{n} \left(\frac{n-1}{n-2} \right)^{n-2} = \begin{cases} \frac{1}{2} & n = 2 \\ \frac{64}{135} \approx 0.474 & n = 5 \end{cases}$$

Здесь численные значения приведены при $n = 5$ (как на рис. 5), а также при $n = 2$, что отвечает стандартной модели Флори–Хаггинса. Значение $\Phi^* = 0$ для $n = 2$ показывает, как это неоднократно обсуждалось ранее [7–11], невозможность существования фаз с различными значениями Φ , т.е. невозможность фазовых переходов в щетках при наличии лишь парных взаимодействий (при параметре взаимодействия, не зависящем от плотности).

Полная кривая раздела фаз $\Phi_{1,2} = \Phi(\rho)$ построена на рис. 5б. Она отвечает равновесию фаз раствора цепей при $N \rightarrow \infty$, определяемому условиями

$$\begin{aligned} \mu(\Phi_1) &= \mu(\Phi_2) \\ \pi(\Phi_1) &= \pi(\Phi_2), \end{aligned} \quad (28)$$

где химический потенциал и осмотическое давление описываются формулами (19) и (26). В связи с взаимной однозначностью химического потенциала и координаты в щетке условие равенства химических потенциалов эквивалентно условию равенства координат $z(\Phi_1) = z(\Phi_2) = z_t$.

Помимо критической точки у зависимости на рис. 5б есть еще одна особая точка: $\bar{\rho}$. При $\rho \geq \bar{\rho}$ плотность $\Phi_1(\rho)$ тождественно обращается в нуль. Таким образом, при $\rho^* < \rho < \bar{\rho}$ возможно существование двух фаз с разной концентрацией полимера $\Phi \leq \Phi_1$ и $\Phi \geq \Phi_2$. При $\rho \geq \bar{\rho}$ стабильно

лишь состояние с $\Phi > \Phi_2$. Этот вопрос подробно обсуждался в работах [12, 13]. Величину $\bar{\rho}$ (как и Φ_2) можно вычислить из системы уравнений (28) при $\mu(\Phi_1) = \pi(\Phi_1) = 0$, что для $n = 5$ дает $\bar{\rho} \approx 0.992$. Из системы (28) можно вычислить приближенную оценку $\bar{\rho} \approx 1 - e^{-n}$ [14].

Зависимости $\Phi(\mu)$ при разных ρ (рис. 5а) универсальны. Они в равной степени могут быть отнесены к щеткам с любой плотностью прививки σ . Однако плотность прививки определяет отбор той части универсального решения (части кривой $\Phi(\mu)$), которая описывает поведение щетки. Действительно, плотность щетки спадает с ростом z от Φ_{\max} при $z = 0$ до $\Phi = 0$ при $z = h$. Величина Φ_{\max} является функцией ρ и σ . Поэтому кривые рис. 5а описывают связь $\Phi(\mu)$ и μ в щетке в интервале от начала координат до $\Phi(\mu) = \Phi_{\max}$. Точки Φ_{\max} , рассчитанные по рассмотренной выше схеме при различных ρ и σ , приведены на рис. 5а. Видно, что с увеличением плотности прививки σ все большие участки кривых $\Phi(\mu)$ описывают поведение щетки при данном ρ . Сценарии перехода зависят при этом от соотношения критического значения Φ^* и величины Φ_{\max} при $\rho = \rho^*$.

На рис. 6 приведена серия профилей плотности $\Phi(z)$, построенных по развитой схеме при $n = 5$, критической величине $\rho = \rho^*$ и различных значениях плотности прививки. Горизонтальная штрих-пунктирная линия отвечает условию $\Phi = \Phi^*$. Точка ее пересечения z^* с кривой $\Phi(z)$ отвечает положению точки перегиба.

Видно, что положение точки z^* зависит от плотности прививки σ , смещаясь в сторону меньших значений с убыванием σ . Более того, существует критическое значение σ^* , такое, что точка z^* лежит в разумном интервале значений $0 \leq z^* \leq h$ лишь при $\sigma \geq \sigma^*$. Величина σ^* отвечает условию $z^* = 0$, следовательно,

$$\Phi_{\max}(\rho^*) = \Phi(z=0, \rho^*) = \Phi^*$$

Для определения σ^* найдем сначала критическую высоту щетки h^* , при которой это условие выполняется. Положив в выражении (25) $z = 0$, $\Phi = \Phi^*$, $h = h^*$ и используя уравнение (23), получаем

$$h^* = \frac{2}{\pi} \arccos(\exp(-\mu(\Phi^*))) = 0.40014\dots, \quad (29)$$

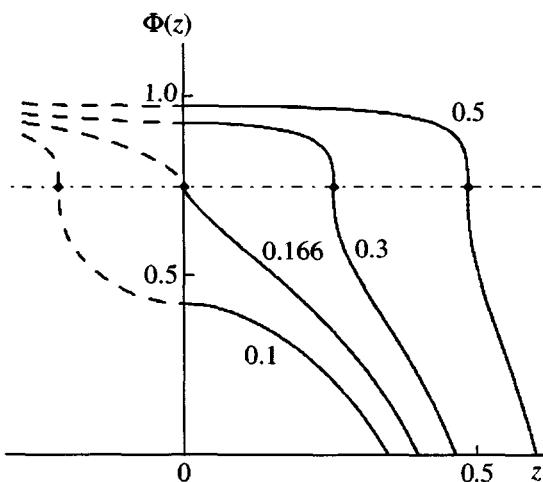


Рис. 6. Зависимости $\Phi(z)$ для нескольких значений плотности прививки σ (цифры у кривых) в щетке с *n*-кластерными ($n = 5$) взаимодействиями, построенными при условии $\rho = \rho^* \approx 0.474$. Штриховыми линиями показаны продолжения кривых в нефизическую область $z < 0$, штрих-пунктирной – прямая $\Phi(z) = \Phi^* = 0.75$. Кружки на кривых – положение точки перегиба.

где численное значение $\mu(\Phi^*)$ получено из формулы (19).

Наконец, зная высоту щетки (29), можно определить и критическую плотность прививки σ^* . К сожалению, это можно сделать только численным интегрированием (7), когда профиль плотности строится при условиях $\rho = \rho^*$ и $h = h^*$:

$$\sigma^* = \int_0^{h^*} \Phi(z) dz = 0.165527\dots \approx 0.166 \quad (30)$$

В формулах (29) и (30) даны конкретные числовые значения критических параметров для щетки с *n*-кластерными взаимодействиями при $n = 5$.

Таким образом, прямая $\Phi = \Phi^*$ пересекает профиль плотности $\Phi(z)$ при $\rho = \rho^*$ на рис. 6 лишь в условиях не слишком низкой плотности прививки.

Воспользуемся теперь полученными результатами для построения картины коллапса щеток при росте параметра взаимодействий ρ . На рис. 7а представлен случай $\sigma > \sigma^*$. Рост ρ от нуля до ρ^* , сохраняя однозначность кривых $\Phi(z)$, приводит к заметному поджатию щетки. При подходе к $\rho = \rho^*$ снизу оказывается, что плотность внутрен-

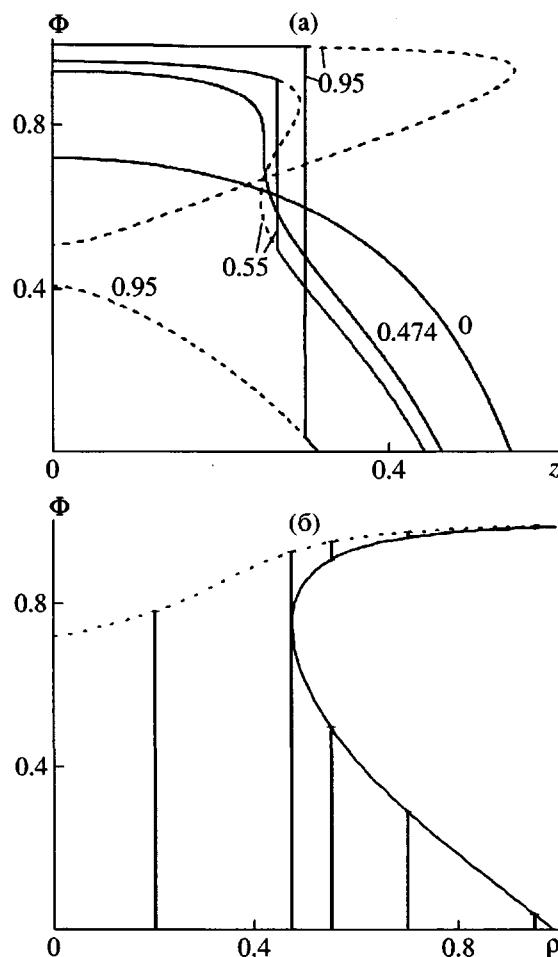


Рис. 7. а – Равновесный профиль плотности Φ сегментов щетки с n -кластерными взаимодействиями ($n = 5$) для случая достаточно густой прививки, $\sigma = 0.3 > \sigma^*$; сплошные линии – зависимости $\Phi(z)$ для нескольких параметров n -кластерных взаимодействий ρ (цифры у кривых), штриховыми линиями показаны неравновесные решения уравнения (24). б – Плотности обеих фаз щетки $\Phi_{1,2}(\rho)$ на границе раздела фаз, полученные решением уравнения (26). Пунктиром показано изменение значения Φ_{\max} у плоскости прививки; вертикальные линии – интервал значений $\Phi(z)$ для нескольких значений ρ .

ней части щетки выше критической $\Phi(z < z^*) > \Phi^*$, а периферийной – ниже критической $\Phi(z^* < z < h) < \Phi^*$. Фазовый переход второго рода претерпевает лишь небольшой промежуточный слой вблизи точки z^* , что проявляется в расходимости производной $d\Phi/dz$ в этой точке. При $\rho > \rho^*$ кривая $\Phi(z)$ становится петлеобразной, свидетельствуя о разделении на существующие внутреннюю плотную и периферийную набухшую микрофазы. С повышением ρ размеры петель растут, граница между микрофазами сдвигается в сторо-

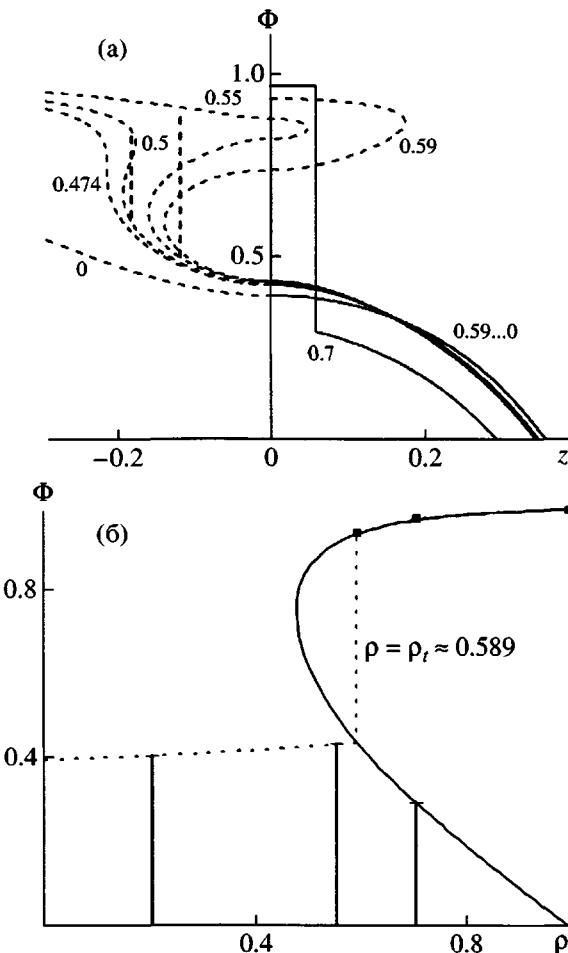


Рис. 8. а – Решения уравнения (24) для щетки с n -кластерными взаимодействиями ($n = 5$) в случае достаточно редкой прививки, $\sigma = 0.1 < \sigma^*$ для нескольких параметров n -кластерных взаимодействий ρ (цифры у кривых). Равновесные решения $\Phi(z)$ показаны сплошными линиями, неравновесные и нефизические решения уравнения – штриховыми. б – Плотности обеих фаз щетки $\Phi_{1,2}(\rho)$ на границе раздела фаз, полученные решением уравнения (26). Пунктир – изменение значения Φ_{\max} у плоскости прививки; вертикальные линии – интервал изменения функции $\Phi(z)$ для нескольких значений ρ : при $\rho > \rho_t$, значение $\Phi_2(\rho)$ практически совпадает с верхней ветвью бинодали.

ну $z > z^*$, а скачок плотности на границе постепенно увеличивается от нуля при $\rho = \rho^*$ до единицы при больших ρ . Плотная фаза становится практически однородной, а набухшая фаза сохраняет неоднородность, однако ее размеры и средняя плотность уменьшаются.

При $\sigma < \sigma^*$ профиль плотности лежит ниже прямой $\Phi = \Phi^*$, но можно, рассматривая функцию $\Phi(z)$ лишь как формальный результат решения

уравнения (24), расширить интервал ее представления на нефизическую область. Строго говоря, продолжение в область больших плотностей приводит к комплексным значениям координаты, но для удобства представления результатов эти решения будут изображаться точками в области $z < 0$.

Из рис. 8 видно, что при плотности прививки ниже критической (например, при $\sigma = 0.1$) наблюдается совершенно иная картина коллапса щетки. Действительно, весь описанный выше сценарий изменения кривых $\Phi(z)$ (в условиях, близких к критическим) разыгрывается в нефизической области $z < 0$. В этой области лежит критическая точка (Φ^*, ρ^*) и возникают постепенно растущие петли (кривая $\rho = 0.5 > \rho^*$ на рис. 8а). И в этой же области лежит прямая, отвечающая скачку плотности между фазами (вертикальная штриховая линия на кривой $\rho = 0.5$), построенная по условию (26). С увеличением энергии взаимодействий (кривая $\rho = 0.55$) координата точки, в которой выполняется условие (26), движется вправо в сторону $z = 0$, а величина скачка $\Phi_2 - \Phi_1$ в этой точке растет. При достижении параметром взаимодействий некоторой величины $\rho = \rho_c \approx 0.58857$ положение этой прямой достигает минимального имеющего физический смысл значения $z = 0$, когда граница раздела фаз совпадает с отрезком оси ординат. (На рис. 8а показана близкая к указанной кривая $\rho = 0.59$). Таким образом, значение ρ_c отвечает точке скачкообразного возникновения новой фазы, хотя начальная толщина новой микрофазы равна нулю (в масштабах N). В отличие от наблюданной на рис. 7а картины при $\sigma > \sigma^*$, в рассматриваемом случае $\sigma < \sigma^*$ новая микрофаза возникает вдали от критической точки, она однородна по плотности, и ее плотность Φ_2 близка к пределу $\Phi_2 = 1$, заметно отличаясь от плотности остающейся неоднородной набухшей микрофазы на периферии щетки. Отметим, что точка перехода ρ_c определяется условием

$$\Phi(z = 0, \rho_c) = \Phi_{\max}(\rho_c) = \Phi_1(\rho = \rho_c),$$

где $\Phi_1(\rho)$ – точка на нижней границе кривой существования фаз (рис. 8б). Так как профили плотности $\Phi(z)$ лишь незначительно меняются в интервале $\rho < \rho_c$, последнее условие приближенно представляется в виде

$$\Phi(z = 0, \rho = 0) \cong \Phi_1(\rho = \rho_c)$$

Отметим также во избежание недоразумений, что верхние участки петель могут попадать в область $z > 0$ и при $\rho^* < \rho < \rho_c$ (кривая $\rho = 0.55$ на рис. 8а). Это не меняет описанной картины равновесного профиля плотности, хотя и свидетельствует о возможности существования метастабильной коллапсированной фазы при $\rho < \rho_c$.

С увеличением $\rho > \rho_c$ положение границы раздела фаз сдвигается в сторону больших z , коллапсированная фаза растет за счет убывания размеров и плотности периферийной набухшей фазы (рис. 8а, кривая $\rho = 0.7$). Эволюция системы с повышением параметра ρ иллюстрируется также рис. 8б, показывающим распределение плотности в микрофазах вместе с рассмотренной ранее бинодалью.

Самоорганизация щетки при коллапсе

На рис. 9а и 10а представлены равновесные распределения плотности звеньев для случаев высокой и низкой плотности прививки (варианты рис. 7а и 8а без лишних деталей).

Хорошо видно, что в случае $\sigma > \sigma^*$ (рис. 9а) при изменении параметра ρ от нуля до ρ^* щетка существенно уплотняется, особенно вблизи плоскости прививки. При $\rho > \rho^*$ (кривая $\rho = 0.49$) на графике $\Phi(z)$ появляется небольшой скачок, щетка разделяется на две фазы. При дальнейшем увеличении параметра взаимодействий (кривая $\rho = 0.8$) плотный слой постепенно расширяется за счет поглощения набухшего слоя. Также постепенно возрастает величина скачка плотности между фазами.

На рис. 10а видно, что для случая $\sigma < \sigma^*$ при изменении параметра ρ от 0 до 0.588 с графиками $\Phi(z)$ не происходит практически ничего. В то же время переход к следующей кривой $\rho = 0.6$ знаменует скачкообразное появление небольшого плотного слоя вблизи плоскости прививки. При дальнейшем росте параметра взаимодействий этот слой постепенно расширяется, пока не всосет в себя всю щетку.

На рис. 9б и 10б показаны распределения свободных концов $g(z)$. Алгоритм вычисления функции распределения свободных концов, используемый в данной работе, приведен в Приложении В (формула (B8)). Отметим одно важное обстоятельство, следующее из ступенчатого поведения профиля плотности звеньев в коллапсированной щетке: распределение свободных концов имеет

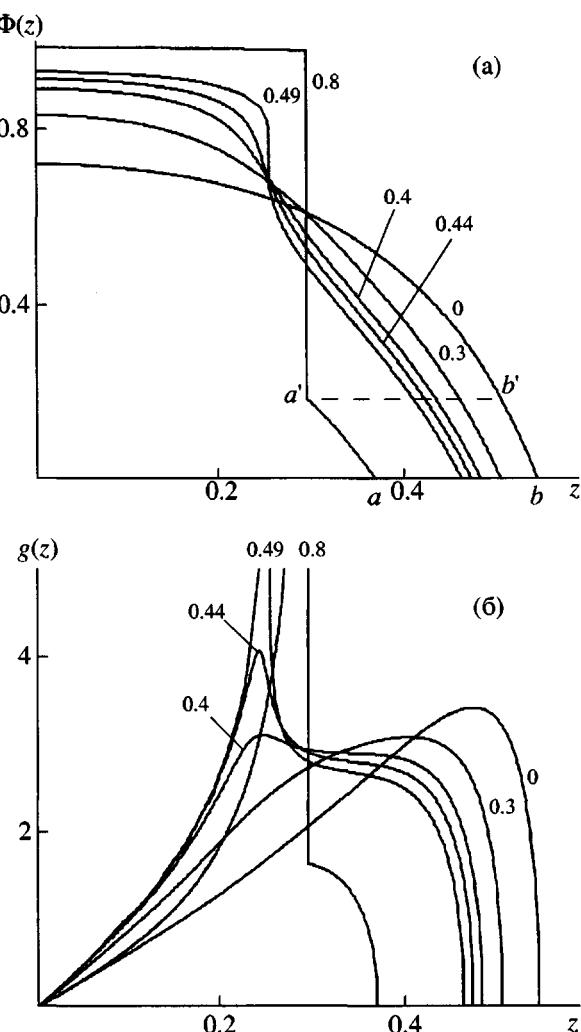


Рис. 9. Профили плотности (а) и распределения свободных концов (б) в щетке с n -кластерными взаимодействиями ($n = 5$) при изменении энергии изотропных взаимодействий ρ (цифры у кривых) при заданной плотности прививки $\sigma = 0.3 > \sigma^*$.

интегрируемую особенность на границе между микрофазами z_t

$$g(z') \sim \frac{\Delta\Phi}{\sqrt{z_t^2 - z'^2}}, \quad (31)$$

где $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$ – величина скачка плотности. В формуле (31) отброшены все конечные члены. Асимптотическая оценка (31) аналогична формуле (27) из работы [22] и аналитическим формулам, описывающим распределение свободных концов щетки в плохом растворителе [41, 52]. Из-за наличия расходности (31) оказалось необходимо

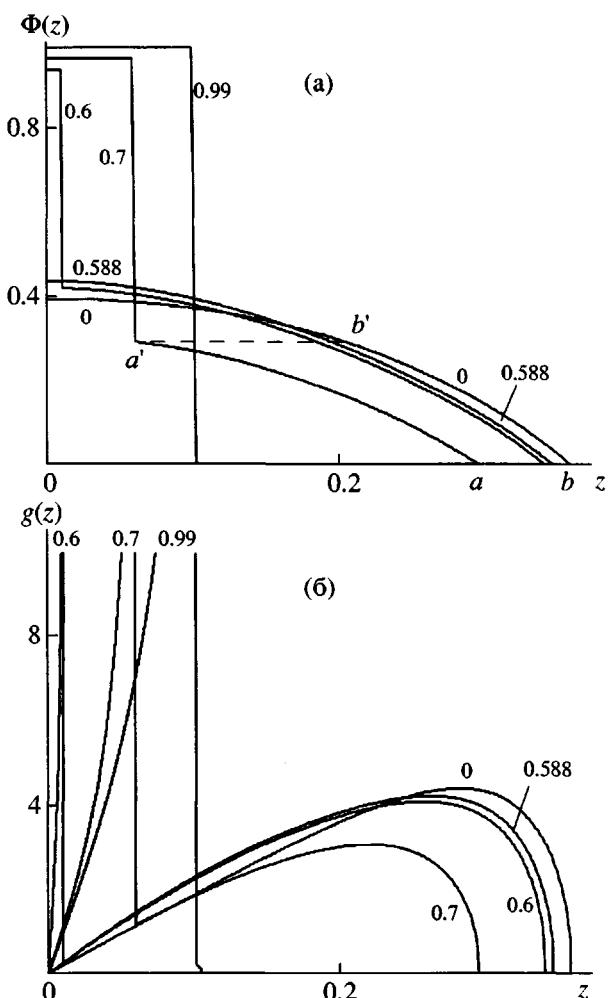


Рис. 10. Равновесные решения уравнения (24) $\Phi(z)$ (а) и распределения свободных концов (б) в щетке с n -кластерными взаимодействиями ($n = 5$) при изменении энергии изотропных взаимодействий ρ (цифры у кривых) при заданной плотности прививки $\sigma = 0.1 < \sigma^*$.

димым обрезать сверху распределения в MSB-щетках на рис. 9б и 10б.

Для случая $\sigma > \sigma^*$ видно (рис. 9б), что довольно долго изменение распределения свободных концов происходит за счет естественного уплотнения щетки (кривые $\rho = 0.0, 0.3$). Но незадолго до достижения критического значения параметра взаимодействий распределение концов становится бимодальным (кривая $\rho = 0.4$). При дальнейшем приближении к критическому значению (кривая $\rho = 0.44 < \rho^*$) бимодальность распределения концов становится все более выраженной. При $\rho = 0.49 > \rho^*$, в соответствии с асимптотикой (31), распределение концов становится расходящейся

функцией. Последующий рост параметра взаимодействий (кривая $\rho = 0.8$) приводит к перераспределению свободных концов из набухшей фазы в плотную фазу.

На рис. 10б для случая $\sigma < \sigma^*$ не отмечается существенных изменений распределения свободных концов вплоть до точки фазового перехода. Бимодальность появляется внезапно, причем функция $g(z)$ сразу оказывается расходящейся. Последующее изменение распределений свободных концов происходит путем их постепенного перехода из набухшей фазы в плотную фазу.

В предыдущем разделе была построена гипотетическая картина фазового перехода при $\sigma < \sigma^*$, в предположении, что существование микрофаз в щетке обусловлено лишь ее исходной гетерогенностью. Согласно этому предположению, профиль плотности $\Phi(z)$ набухшей микрофазы не должен отличаться от профиля плотности участка исходной набухшей щетки при $z > z_r$. Иными словами, при совмещении правых концов исходной и микрофазно сегрегированной щетки эти участки должны полностью совпасть. Нетрудно убедиться, что такое условие не выполняется: отрезок $[a'b']$ на рис. 9а и 10а заметно превышает длину сдвига $[ab]$. Это означает, что при коллапсе и микрофазовом разделении реализуется дополнительная перестройка, или самоорганизация щетки. Коллапсированный слой втягивает в себя часть цепей, которые до перехода заканчивались в периферийной области, которая продолжает оставаться в набухшем состоянии.

Еще заметнее такая самоорганизация проявляется на кривых распределения свободных концов. Как видно из рис. 9б и 10б, правая часть двухгорбой функции распределения $g(z)$ в микрофазно расслоенной щетке (например, при $\rho = 0.7$ на рис. 10б) лежит заметно ниже периферийного участка одногорбой функции распределения (при $\rho = 0.0-0.588$). Цепи как целое оказались перемещенными в коллапсированную фазу.

Эффект самоорганизации сказывается как на положении перехода, так и на области проявления микрофазно разделенного состояния. Значение ρ , оказывается ниже, чем при запрете самоорганизации, благоприятствующей переходу. В то же время область существования микрофазно разделенного состояния расширяется, поскольку

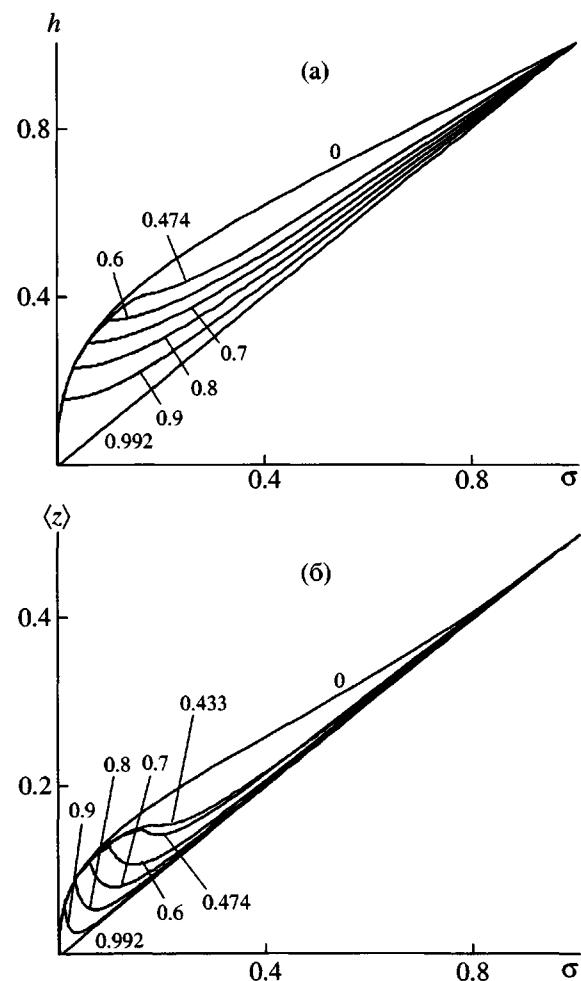


Рис. 11. Зависимость высоты щетки h (а) и средневзвешенной высоты щетки $\langle z \rangle$ (б) от плотности прививки σ в щетке с *n*-кластерными взаимодействиями ($n = 5$) для нескольких значений параметра взаимодействий ρ (цифры у кривых).

этот эффект усиливает исходную гетерогенность системы.

На рис. 11 показаны зависимости характерных размеров щетки как целого от плотности прививки при изменении параметра ρ от нуля до $\bar{\rho}$. На рис. 11а рассмотрена полная высота щетки h , на рис. 11б – первый момент функции распределения плотности звеньев $\langle z \rangle$, определяющий среднюю высоту щетки

$$\langle z \rangle = \frac{1}{\sigma} \int_0^h z \Phi(z) dz \quad (32)$$

Имеются общие черты поведения двух характеристик толщины щетки, однако усредненная

характеристика (32) оказалась более чувствительной к изменению структуры щетки.

При $\rho = 0$ обе зависимости гладкие. В частности, для высоты щетки h известна аналитическая зависимость $h(\sigma)$ [1, 46]:

$$\sigma = h - \frac{1}{\pi} \left[\sin \frac{\pi h}{2} \cos \frac{\pi h}{2} + \cos \frac{3\pi h}{2} \operatorname{arth} \left(\sin \frac{\pi h}{2} \right) \right] \quad (33)$$

При небольших плотностях прививки высота щетки (33) хорошо описывается известным выражением [42–44]

$$h = \left(\frac{4\sigma}{\pi^2} \right)^{1/3},$$

а при больших σ – линейной асимптотикой [1]

$$h = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\sigma$$

При $\rho = \bar{\rho}$ зависимости также гладкие, они отвечают “сухой щетке”: $h(\sigma) = \sigma$ и $\langle z(\sigma) \rangle = \sigma/2$. При промежуточных значениях ρ кривые соответствуют переходу между предельными зависимостями.

С ростом значения ρ на зависимостях наблюдается точка перегиба. На зависимости $h(\sigma)$ она появляется при $\rho = \rho^*$ в точке с координатами (σ^*, h^*) , определяемыми уравнениями (29) и (30). На кривой $\langle z(\sigma) \rangle$ видна точка перегиба при некотором докритическом значении $\hat{\rho} \approx 0.433 < \rho^*$ и более того, в этих условиях возникает участок убывания $\langle z(\sigma) \rangle$ с ростом σ (кривая $\rho = \rho^* \approx 0.474$ на рис. 11б). При дальнейшем увеличении параметра взаимодействий $\rho > \rho^*$ на рис. 11а и 11б появляется точка излома, отвечающая возникновению коллапсированной микрофазы и образованию MSB-щетки. При этом зависимости $h(\sigma)$ остается монотонно возрастающей функцией, а кривые $\langle z(\sigma) \rangle$ являются немонотонными (ср. с работой [38]). В некоторой области плотностей прививки средняя высота щетки оказывается убывающей функцией плотности прививки.

Возникновение отрицательного наклона на кривых рис. 11б объясняется тем, что при соответствующих условиях в щетке появляется плотный приграничный слой, поэтому близкие к нулю координаты входят в выражение (32) с большим весом. Если приграничный слой образуется фазо-

вым образом, то это сопровождается изломом на кривой. С увеличением ρ скачок плотности при появлении MSB-щетки возрастает, но происходит при меньших значениях σ . Это хорошо видно на последовательности кривых $\rho = 0.6 \dots 0.9$, на которых точка излома движется к началу координат, а отрицательный наклон участка кривой после точки излома увеличивается по абсолютной величине. Наличие участка кривой с отрицательным наклоном при $\hat{\rho} < \rho \leq \rho^*$ на рис. 11б свидетельствует о быстром (хоть и непрерывном) формировании в этих условиях плотного приграничного слоя.

При больших плотностях прививки $\sigma \rightarrow 1$ для всех ρ величина $h(\sigma)$ стремится к единице, а $\langle z(\sigma) \rangle$ – к пределу 1/2. На кривых $h(\sigma)$ и $\langle z(\sigma) \rangle$ при больших σ есть линейный участок с наклоном $dh/d\sigma$, меняющимся от 2/3 до 1, и наклоном $d\langle z \rangle/d\sigma$, меняющимся от 1/3 до 1/2.

Различие в поведении h и $\langle z \rangle$ уже отмечалось в работе [53], в которой методом численного решения уравнений самосогласованного поля исследовали поведение щеток, образованных ионизуемыми полизэлектролитами в зависимости от ионной силы раствора. Для h наблюдается монотонное убывание с ростом ионной силы, а $\langle z \rangle$ проходит через максимум. Резкое различие в поведении предельной и усредненной толщины щетки является проявлением резкого излома на профиле плотности щетки и может быть обнаружено экспериментально путем комбинирования результатов различных методов.

Дуализм фазовых переходов при коллапсе

До сих пор анализировали лишь поведение щетки при блужданиях цепей на объемно центрированной кубической решетке и $n = 5$. Расширим выбор характера взаимодействий и моделей гибких цепей. На рис. 12а представлены зависимости положения точки перехода ρ_c от плотности прививки σ для разных моделей n -кластерных взаимодействий с $n = 3 \dots 6$ при использовании модели цепей на объемно центрированной кубической решетке.

Видно, что общая структура зависимости $\rho_c(\sigma)$ совпадает для всех n . Зависимости $\rho_c(\sigma)$ представляются в виде двух участков, стыкующихся в критической точке. Первый криволинейный участок

(сплошные линии) начинается в точке ($\sigma = 0, \rho = \bar{\rho}$) и заканчивается в критической точке (σ^*, ρ^*), где начинается прямая (σ, ρ^*), параллельная оси абсцисс (штриховые линии). Точки $\bar{\rho}$ и ρ^* зависят только от n .

На рис. 12б показано, что результаты мало чувствительны к выбору модели случайных блужданий. Характерные точки $\bar{\rho}$ и ρ^* не чувствительны к этому выбору по определению, несколько меняется лишь величина критической плотности прививки σ^* . Отметим практическую полную идентичность результатов для модели случайных блужданий на простой кубической решетке и гауссова приближения (см. Приложение А, а также работу [45]).

Обратимся теперь к характеру перехода, положение которого определяется кривыми на рис. 12. При этом обнаруживается возможность различной классификации переходов – их дуализм.

С одной стороны, криволинейный участок линий перехода при ($\sigma < \sigma^*, \rho > \rho^*$) отвечает скачкообразному появлению новой фазы по механизму фазового перехода первого рода. Этот участок заканчивается в критической точке (σ^*, ρ^*). Горизонтальная прямая ($\sigma > \sigma^*, \rho = \rho^*$) соответствует возникновению новой фазы в критической точке по механизму фазового перехода второго рода, без скачкообразного изменения плотности.

С другой стороны, из-за гетерогенности щетки, а также возможности самоорганизации при переходе относительная высота плотной фазы (в единицах (5)) оказывается равной нулю. Это не значит, что абсолютный размер такой фазы обязательно должен равняться нулю, поскольку он может расти медленнее, чем N (например, как $\ln N$ или \sqrt{N}), т.е. вполне может оказаться бесконечным. Тем не менее в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) доля звеньев, претерпевающих переход, оказывается равной нулю, что приводит к изменению порядка перехода в щетке в целом. Воспользуемся классификацией Эренфеста, определяя порядок перехода по номеру производной от свободной энергии F по параметру перехода ρ , претерпевающей разрыв в точке перехода.

Рассмотрим сначала переход при пересечении сплошной кривой на рис. 12а, т.е. при $\rho > \rho^*, \sigma < \sigma^*$. Разрыв первой производной свободной энергии

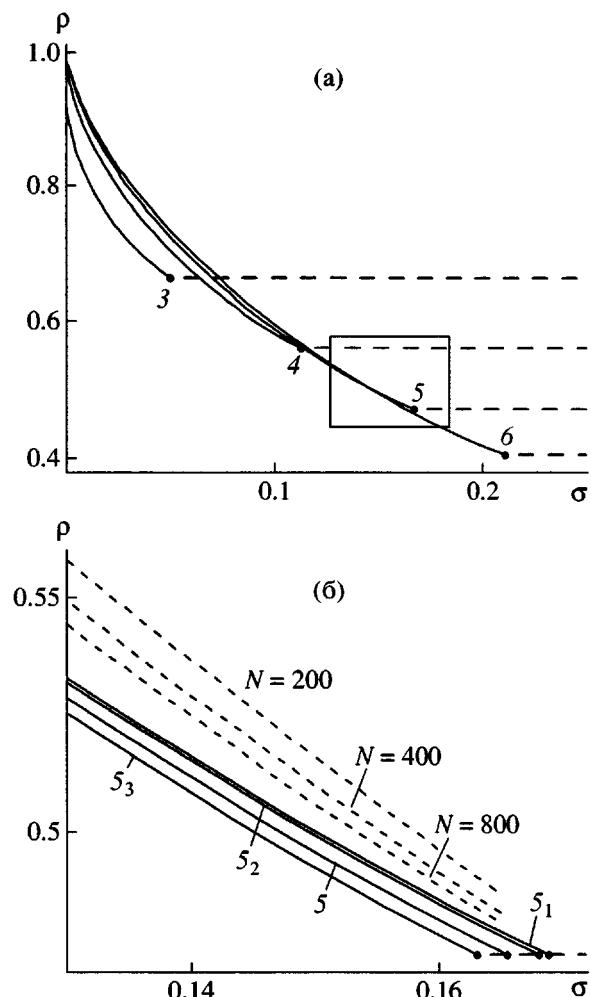


Рис. 12. Положение фазового перехода: а – для различных n -кластерных моделей (цифры у кривых), аналитически вычисленное для щеток на объемно центрированной кубической решетке; б – для n -кластерной модели при $n = 5$, вычисленное с использованием различных моделей блуждания на решетке. Кривые $5_1, 5_2, 5, 5_3$ – аналитически вычислены для гауссовой модели, для простой кубической и объемно центрированной кубической решеток, а также для ориентационно континуальной модели соответственно. Штриховые линии соответствуют конечным длинам N (цифры у кривых) для расчетов на простой кубической решетке. Критические точки σ^*, ρ^* выделены кружками на всех кривых.

по ρ , определяющий скачок плотности Φ , реализуется в исчезающе малой части щетки (при $N \rightarrow \infty$), поэтому в щетке в целом скачка плотности нет, но должно наблюдаться скачкообразное изменение производной $\partial\langle\Phi\rangle/\partial\rho$ (и, следовательно, $\partial^2F/\partial\rho^2$) благодаря появлению нового механизма изменения плотности – роста размеров коллапсированной фазы. Таким образом, пере-

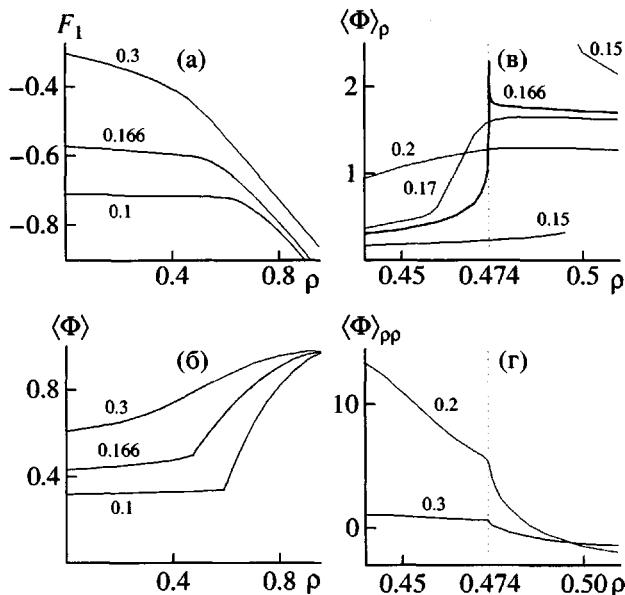


Рис. 13. Свободная энергия F_1 на звено (а) и средневзвешенная плотность $\langle\Phi\rangle$ (б) щетки с n -кластерными взаимодействиями при $n = 5$, а также первая $\langle\Phi\rangle_\rho$ (в) и вторая $\langle\Phi\rangle_{\rho\rho}$ (г) производные средневзвешенной плотности как функции параметра взаимодействий ρ для разных плотностей прививки (цифры у кривых).

ход приобретает черты фазового перехода второго рода. Здесь $\langle\Phi\rangle$ – средневзвешенная плотность звеньев щетки, вычисляемая по стандартной формуле

$$\langle\Phi\rangle = \frac{1}{\sigma} \int_0^h \Phi^2(z) dz \quad (34)$$

Аналогичная ситуация имеет место и при пересечении штриховой кривой на рис. 12, когда $\sigma > \sigma^*$, а параметр ρ переходит через точку ρ^* . В исчезающие малой (при $N \rightarrow \infty$) части щетки осуществляется переход второго рода, а щетка в целом претерпевает фазовый переход более высокого рода. В этом случае из-за большей плотности прививки $\sigma > \sigma^*$, величина $\langle\Phi\rangle$ заметно возрастает с ρ до перехода при $\rho < \rho^*$, так что особенность на кривых $\langle\Phi(\rho)\rangle$ при $\rho = \rho^*$ практически не проявляется.

На рис. 13 представлены зависимости от ρ свободной энергии $F_1 = F/N\sigma$ звена цепи в щетке, средневзвешенной плотности звеньев $\langle\Phi\rangle$, а также ее производных $\langle\Phi\rangle_\rho = d\langle\Phi\rangle/d\rho$ и $\langle\Phi\rangle_{\rho\rho} = d^2\langle\Phi\rangle/d\rho^2$.

Свободную энергию рассчитывали численным интегрированием формул (2) и (11), где в формулу (2) подставлено выражение (3), а в формулу (11) – функция

$$\Delta F_{el}(z') = -6 \ln \cos \frac{\pi z'}{4} \quad (35)$$

для цепи на объемно центрированной кубической решетке [52]; вычисление распределения свободных концов $g(z)$, также входящего в уравнение (11), обсуждается в Приложении В. Производные $\langle\Phi\rangle_\rho$ и $\langle\Phi\rangle_{\rho\rho}$ вычислены по конечно-разностной схеме высокого порядка, чтобы исключить влияние ошибок расчета интеграла (34).

Как видно из рис. 13а, свободная энергия действительно не имеет изломов ни при каких плотностях прививки, т.е. род фазового перехода выше первого. Рисунок 13б показывает излом зависимости $\langle\Phi(\rho)\rangle$ при $\sigma < \sigma^*$, свидетельствующий о фазовом переходе второго рода.

Если $\sigma \geq \sigma^*$, то можно ожидать появления точки излома только у производных средней плотности. Как видно из рис. 13в, искомый излом первой производной $\langle\Phi\rangle_\rho$ наблюдается лишь для $\sigma = \sigma^*$, а при больших плотностях прививки все зависимости $\langle\Phi\rangle_\rho$ гладкие. И только на рис. 13г, где приведены вторые производные $\langle\Phi\rangle_{\rho\rho}$, можно увидеть точки излома на кривых $\sigma > \sigma^*$. Данный анализ показывает, что при $\sigma = \sigma^*$ имеет место фазовый переход третьего рода, а при $\sigma > \sigma^*$ – фазовый переход четвертого рода. Подчеркнем, что в данной гетерогенной и самоорганизующейся системе всем фазовым переходам сопутствуют фазовое разделение и широкий интервал существования фаз (микрофаз) в области $\rho > \rho_c$. В однородных системах условия фазового разделения являются более жесткими.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ ДЛЯ ЩЕТОК НА РЕШЕТКЕ

Рассмотрим теперь влияние конечности длины цепей на результаты, проведя численные расчеты по формуле (1) для цепей на решетке. В формуле (2) и ей подобных интегралы заменяются конечными суммами. Энтропия растяжения цепей вычисляется по специально разработанному для решеточных моделей алгоритму Схойтенса–Флира [47, 48]. Все расчеты проведены для случая щетки с n -кластерными взаимодействиями. Используе-

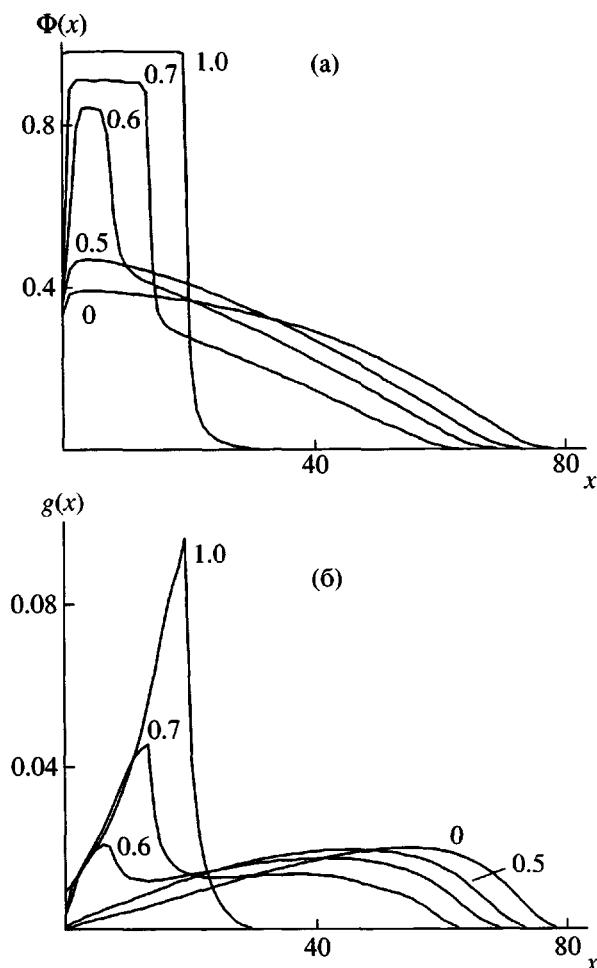


Рис. 14. Профили плотности звеньев (а) и распределения свободных концов (б) в щетке, составленной из цепей с n -кластерным взаимодействием ($n = 5$), для серии параметров взаимодействий ρ (цифры у кривых). $N = 200$, $\sigma = 0.1$.

мый алгоритм полностью повторяет уже опубликованные методы расчетов для модели Флори–Хаггинаса (например, в монографии [48]), за исключением тривиальной замены выражения для свободной энергии на формулу (3), а химического потенциала звеньев щетки – выражением (19).

В качестве примера рассмотрим рис. 14, где показаны стадии коллапса в n -кластерной модели щетки ($n = 5$) из цепей конечной длины $N = 200$, расположенной на простой кубической решетке. При малых значениях ρ щетка находится в набухшем состоянии, при средних ρ – в MSB-состоянии и при больших ρ – в состоянии полного коллапса.

Общая картина коллапса полностью эквивалентна описанной в предыдущем разделе для предела $N \rightarrow \infty$. Более того, имеется также хорошее

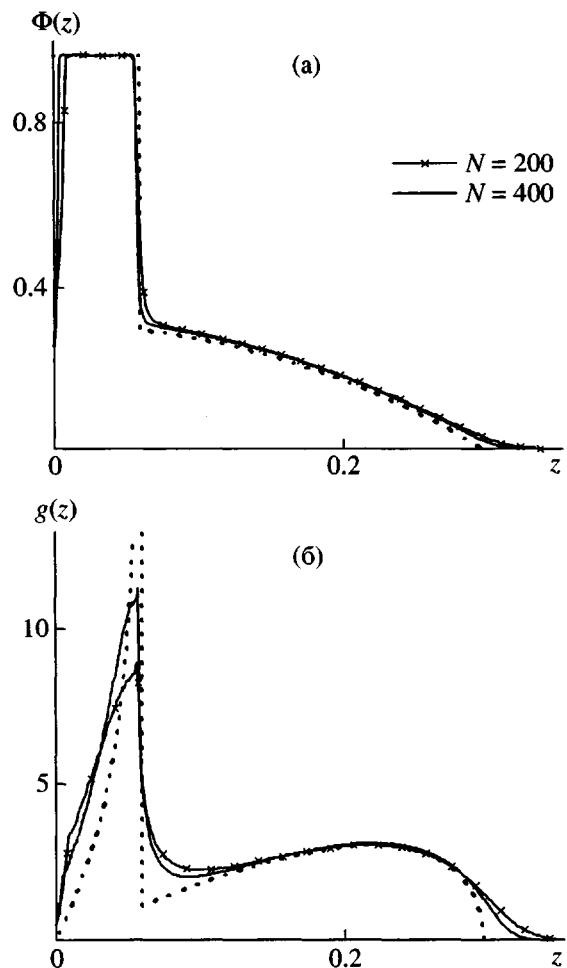


Рис. 15. Профили плотности (а) и распределения свободных концов (б) в щетке с n -кластерными взаимодействиями ($n = 5$) для $N = 200$ и 400 (сплошные линии), вычисленные по методу Схойтенса–Флира для $\sigma = 0.1$ и $\rho = 0.7$. Пунктиром показаны кривые, соответствующие аналитическому пределу $N \rightarrow \infty$. Так как аналитическая кривая $g(z)$ расходится, ее расходящаяся часть отсечена. $z = x/N$.

количественное совпадение. На рис. 15 проведено сопоставление результатов аналитической теории и численных расчетов для двух разных значений длины цепей. Видно, что имеются лишь мелкие приграничные отличия. К обычно наблюдаемым для однофазных щеток из конечных цепей спаду плотности у стенки и небольшому размытию внешней границы в нашем случае MSB-щетки добавляется небольшое размытие межфазной границы. Последний эффект, как и два предыдущих, связан с локальными корреляциями в системе. Соответствующие интервалы составляют несколько постоянных решетки, не зависят от N и полностью исчезают в относительных коор-

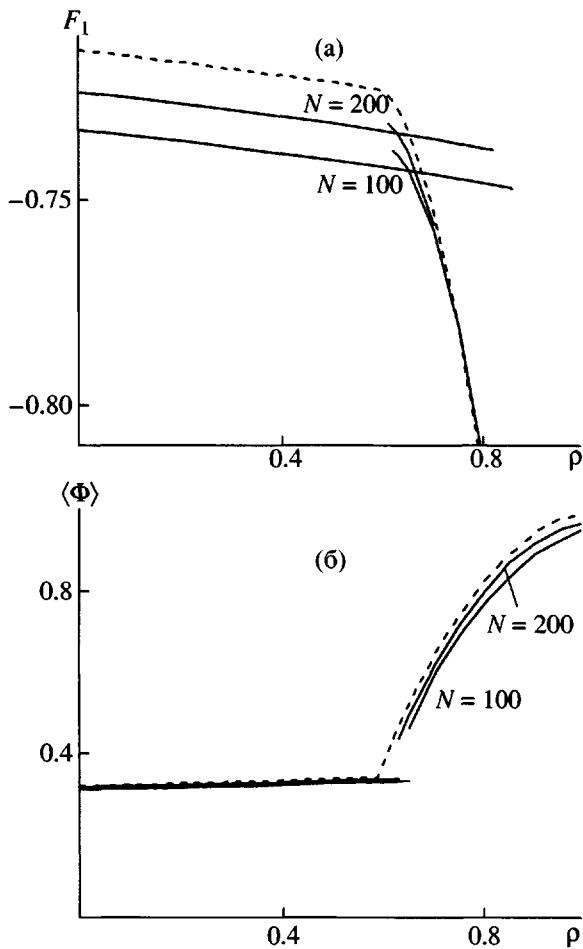


Рис. 16. Сравнение свободных энергий на звено (а) и средневзвешенных плотностей щетки (б), даваемых аналитической теорией для $N \rightarrow \infty$ (штриховые линии) и численными расчетами методом Схойтенса–Флира для двух значений N (цифры у сплошных кривых). На рисунке а показаны как равновесные, так метастабильные состояния, полученные численным моделированием, а на рисунке б – только равновесные. $n = 5$, $\sigma = 0.1$.

динатах $z = x/N$, когда $N \rightarrow \infty$. Кроме того, расходимость функции $g(z)$ бесконечно длинных цепей в коллапсированной микрофазе заменяется на острый, но ограниченный максимум для конечных цепей, возрастающий с увеличением длины цепей в щетке.

Иллюстрируемое рис. 15 совпадение результатов для щеток из конечных и бесконечно длинных цепей имеет место для значений управляющего параметра ρ , отличающихся от его значений ρ_c в точке перехода и в непосредственной близости к ней. В то же время конечность цепей заметно влияет на характеристики в точке пере-

хода. Как видно из рис. 16, при малых плотностях прививки $\sigma < \sigma^*$ переход из набухшего в MSB-состояние при изменении управляющего параметра происходит как фазовый переход первого рода: свободная энергия F представляется в виде двух пересекающихся ветвей, а средняя плотность $\langle \Phi \rangle$ испытывает скачок в точке перехода. При малых N эффект особенно заметен, а при росте N стремится к аналитическому пределу (штриховые линии на рис. 16), приобретая черты фазового перехода второго рода с изломом $\langle \Phi \rangle$, как это обсуждалось в предыдущем разделе.

Причина такого поведения становится ясной из рис. 17, на котором хорошо видно, что величина появляющегося в точке перехода коллапсированного субслоя масштабируется как $N^{1/2}$, т.е. для звеньев в субслое масштабируется как $N^{-1/2}$.

Рисунок 18а показывает положение точки фазового перехода первого рода ρ , как точки пересечения двух ветвей свободной энергии. При конечных N точка окончания ветви набухшей однозначной щетки определяет положение спинодали ρ_1 , а окончание ветви двухфазной MSB-щетки – положение спинодали ρ_2 . Три точки, соответствующие фазовому переходу и двум спинодалим, обозначены на рис. 18а буквами T , S_1 , S_2 . Эти же точки повторены на рис. 18б, на котором приведен целый набор таких же точек для разных σ , объединенных в непрерывные кривые. На рис. 18б показаны также данные для n -кластерных моделей при $n = 3, 4$. Аналогичная фазовая диаграмма для анизотропной щетки приведена в обзоре [1]. Следует отметить, что параметр ρ связан с температурой приблизительно в обратно пропорциональной зависимости, а плотность прививки связана с давлением. В приповерхностном слое давление в щетке равно [43]: $\pi(0) \approx \sigma f_{int}(0)$, т.е. примерно пропорционально плотности прививки. Поэтому фазовую диаграмму рис. 18б можно воспринимать как аналог фазовой диаграммы жидкость–пар в переменных (P, T^{-1}) с $T^{-1} \sim \rho$ и $P \sim \sigma$.

При фиксированном N с ростом плотности прививки фазовый характер перехода ослабляется, поскольку уменьшается длина метастабильных “хвостов” (рис. 18б). При некоторой критической плотности прививки отрезок $[\rho_2 \rho_1]$ вырождается в точку. При плотности прививки больше критической коллапс щетки проходит непрерывно, сочетаясь, однако, с разделением на

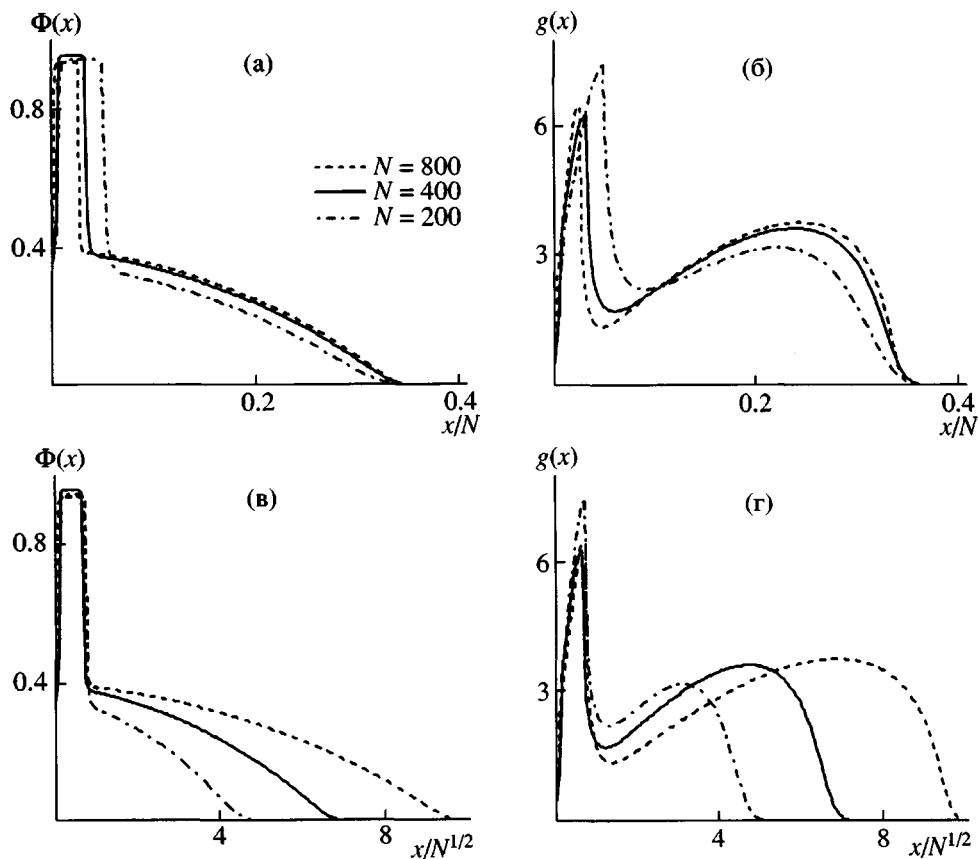


Рис. 17. Профили плотности щеток с n -кластерным взаимодействием (а, в) и распределения свободных концов (б, г) в точке фазового перехода при разной длине цепей N . Данные представлены в двух масштабах: x/N (а, б) и $x/N^{1/2}$ (в, г). $n = 5$, $\sigma = 0.1$.

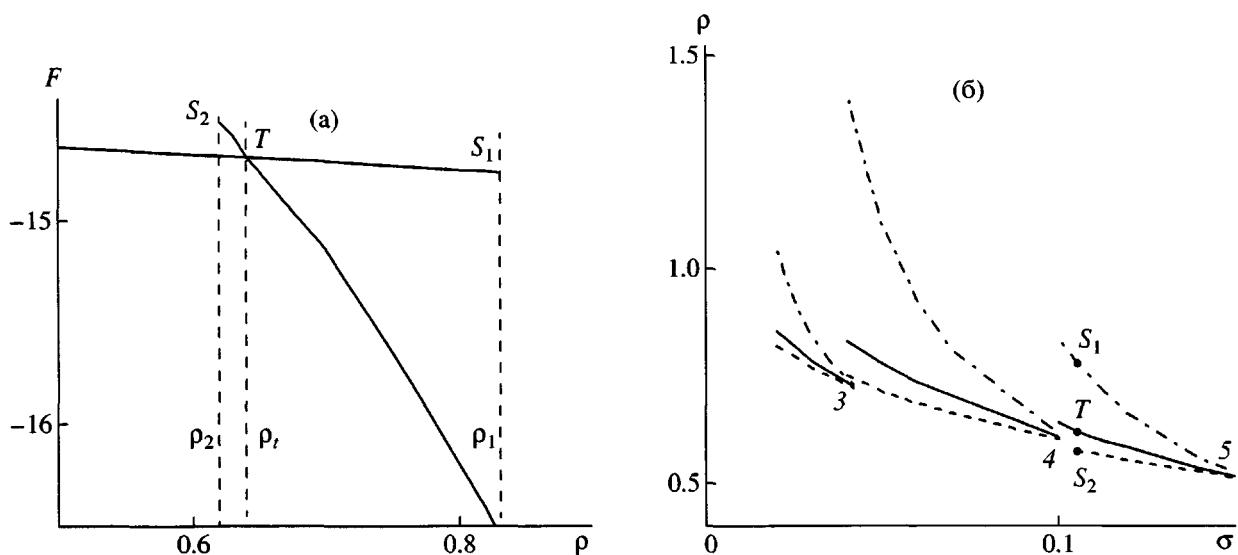


Рис. 18. Типичная зависимость свободной энергии от управляющего параметра перехода ρ ; параметры $n = 5$, $\sigma = 0.105$ (а) и фазовая диаграмма (σ , ρ), построенная по большому числу зависимостей типа (а) для $n = 3, 4$ и 5 n -кластерной модели (б). Сплошными, штрихпунктирными и штриховыми линиями показаны кривые перехода и спинодали однофазной и двухфазной щеток соответственно. На рисунке б показаны точки фазового перехода и двух спинодалей, приведенных на рисунке а для демонстрации алгоритма построения фазовой диаграммы. $N = 200$.

микрофазы. При росте N спинодали сближаются с кривой перехода, теряющей характер фазового перехода первого рода.

Вернемся к рис. 12б и рассмотрим кривые фазовых переходов $\rho_i(\sigma)$ (штриховые линии), полученные методом Схойтенса–Флира для трех значений длины цепей (цифры у кривых). Видно, что с ростом длины цепей кривые, соответствующие конечным длинам цепей N , стремятся к кривым, полученным аналитически. В численных расчетах рис. 12б использовалась модель щетки на простой кубической решетке, поэтому предельной кривой должна быть кривая S_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В этой работе детально исследовался переход плоской полимерной щетки в коллапсированное состояние, связанный с проявлением n -кластерных взаимодействий ($n > 2$). Использовали приближение самосогласованного поля. Для получения детальной картины коллапса сопоставили результаты аналитического исследования с результатами исследования гипотетической модели с фиксированной структурой периферийной части щетки, позволяющей рассмотреть “гетерогенный” сценарий коллапса. Для определения зависимости характеристик перехода от ММ были использованы методы численного решения уравнений теории самосогласованного поля.

Как уже упоминалось во Введении и как подтверждает сопоставление результатов настоящей работы с ранее полученными данными, сценарий коллапса щеток обнаруживает целый ряд общих закономерностей, не зависящих от конкретного механизма взаимодействий в щетке, т.е. от физической природы параметра, управляющего переходом.

Поэтому результаты комплексного исследования, проведенного в данной работе, можно обобщить на полимерные щетки с различными типами взаимодействий. Более того, рассматривая полимерные щетки как пример гетерогенной самоорганизующейся системы, можно распространить полученные результаты на широкий класс подобных систем. Проанализируем теперь базовые выводы этого исследования.

Микрофазовое разделение

Как уже неоднократно подчеркивалось, в широком интервале внешних условий в щетках возможно микрофазовое разделение, т.е. существование двух фаз: коллапсированной и набухшей. В данной работе показано (см. также статью [11]), что одним из необходимых условий является возможность существования фаз различной концентрации в растворе полимера ($N \rightarrow \infty$) в некотором интервале значений управляющего параметра. Это обеспечивается структурой функции взаимодействия $f_{int}(\Phi)$. В упомянутых во вводной части моделях взаимодействия существование полимерсодержащих фаз возможно в интервале $\rho^* < \rho < \bar{\rho}$. Здесь ρ^* – критическое значение управляющего параметра конкретного перехода. В ряде моделей (например, в полиэлектролитных щетках) $\bar{\rho} \rightarrow \infty$, в ряде других (например, n -кластерной модели) $\bar{\rho}$ конечно. При $\rho \geq \bar{\rho}$ конденсированная фаза полимера в растворе находится в равновесии с чистым растворителем. Случай парных взаимодействий (теория Флори–Хаггинса) эквивалентен n -кластерной модели при $n = 2$. Тогда $\rho^* = \bar{\rho} = 1/2$, критическая плотность Φ^* нулевая и микрофазовое разделение в щетке невозможно.

Как следует из изложенного, другим необходимым условием микрофазового разделения в щетке является значение управляющего параметра перехода, он должен лежать в интервале $\rho^* < \rho < \bar{\rho}$. Это условие является достаточным, когда плотность прививки цепей в щетке не меньше некоторого критического значения $\sigma \geq \sigma^*$, такого, что максимальная плотность звеньев в щетке Φ_{max} (вблизи плоскости прививки) при ρ , приближающемся к ρ^* снизу, не ниже критической плотности $\Phi_{max} \geq \Phi^*$. В этом случае постепенное разделение микрофаз начинается при $\rho = \rho^*$, а при дальнейшем увеличении ρ растет как различие между микрофазами, так и объем (толщина) коллапсированной микрофазы, постепенно поглощающей набухшую, которая перестает существовать при $\rho \geq \bar{\rho}$.

При $\sigma < \sigma^*$ условие $\rho > \rho^*$ оказывается недостаточным. Коллапсированная микрофаза появляется при $\rho = \rho_c > \rho^*$, причем скачкообразно, ее плотность заметно выше исходной плотности, и при малых σ близка к пределу $\Phi = 1$. С дальней-

шим ростом ρ размеры этой микрофазы растут вследствие убывания размеров и плотности набухшей периферийной микрофазы, которая перестает существовать при $\rho \geq \bar{\rho}$.

Для качественного объяснения эффекта микрофазового разделения при коллапсе щеток с *n*-кластерными (или другими взаимодействиями, обеспечивающими возможность сосуществования полимерсодержащих фаз в растворе), вообще говоря, достаточно учета гетерогенности набухшей щетки. Действительно, плотность набухшей щетки меняется от Φ_{\max} у плоскости прививки до $\Phi = 0$ на периферии, а свободные концы цепей распределены по всей высоте щетки. Эффективная плотность прививки убывает по мере смещения от плоскости прививки к периферии. В результате коллапс внутренних слоев требует существенно меньших энергий притяжения, чем коллапс периферийных слоев. Картина коллапса в щетке с "закаленной" ("застекленной") гетерогенностью была рассмотрена в разделе "Гетерогенный сценарий коллапса". Оказалось, что зависимость свободной энергии системы от доли звеньев в коллапсированной микрофазе нелинейна (рис. 4). Минимум свободной энергии, расположенный между предельными точками на рис. 4, свидетельствует о термодинамической выгодности сосуществования микрофаз, а его смещение вправо с увеличением ρ – о росте коллапсированной фазы за счет уменьшающейся набухшей фазы.

Однако детальное сопоставление этих данных с результатами следующего раздела, где перестройка структуры (самоорганизация) в процессе перехода была возможной ("отожженная" щетка), показала, что наряду с исходной гетерогенностью есть еще один эффект, определяющий фазовое разделение: перенос цепей как целого из набухшей в коллапсированную фазу. Такой перенос дополнительно понижает плотность набухшей фазы, а также и "эффективную" плотность прививки цепей в этой фазе и делает ее еще более способной противостоять коллапсу.

Подчеркнем, что оба слагаемых эффекта микрофазового разделения в щетке при ее коллапсе связаны с характеристиками набухшей щетки. Это касается не только гетерогенности, характеризующей именно набухшую щетку, но и самоорганизации щетки при коллапсе – втягивании цепей как целого в коллапсированную фазу. Действительно, в рамках применимости формул (6) в пределе низких плотностей прививки можно вычислить свободную энергию набухшей щетки, ко-

торая оказывается нелинейной функцией плотности прививки цепей

$$F = A\sigma^{5/3}N, \quad (36)$$

где $A = \frac{9}{10}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{2/3}$. Поэтому понижение свободной энергии набухшей щетки при выводе цепи как целого из данной микрофазы оказывается больше, чем средняя величина в расчете на цепь:

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma} = \frac{5}{3}AN\sigma^{2/3} > \frac{F}{\sigma} = AN\sigma^{2/3} \quad (37)$$

(см. также подробное обсуждение этого эффекта в работе [49]).

Величиной, определяющей появление той или иной фазы, являются химические потенциалы компонент системы, равные производной свободной энергии по числу частиц. Но "число частиц" щетки $M = N\sigma$ есть функция двух переменных, и величина $\partial/\partial M$ не определена.

Для задания химического потенциала звеньев необходимо указание пути в (N, σ) -пространстве, по которому производится дифференцирование. Математически путь, по которому проходит самоорганизация щетки при коллапсе, соответствует последовательности минимумов свободной энергии, т.е. траектории "быстрейшего спуска".

В указанной работе [49] рассматривались два крайних сценария. В первом из них каждая цепочка выделяет одинаковое количество звеньев в коллапсированную фазу, $\partial M = \sigma dN$; во втором – полностью коллапсирует небольшое число цепей, $\partial M = N d\sigma$. Из уравнения (37) видно, что второй сценарий ближе к траектории быстрейшего спуска, чем первый. Рассмотренный в начале данной работы чисто гетерогенный сценарий коллапса, когда в коллапс вовлекаются только цепи (и части цепей) вблизи плоскости прививки – это некоторый "третий путь" в пространстве (N, σ) , хотя явно описать его очень трудно.

Построенная в настоящей работе теория самоорганизации щетки при коллапсе – неявное определение траектории быстрейшего спуска для свободной энергии щетки в процессе ее коллапса.

Эффект самоорганизации щетки в ходе коллапса, что наиболее ярко проявляется в перераспределении свободных концов, существенно от-

личает обычные полимерные щетки от так называемых "bridging brushes", у которых закреплены оба конца и потому никакое перераспределение концов невозможно. Кроме того, плотность в них не зависит от координаты. В этом смысле bridging brushes являются нормальными жидкостями.

До сих пор мы подчеркивали общность влияния на микрофазовое разделение щетки эффектов гетерогенности и самоорганизации. Однако имеется и некоторое различие. Гетерогенность щетки всегда масштабирована как N , эффект перестройки может приводить к более мелкому масштабированию как N^δ при $\delta < 1$. При заметном развитии микрофаз такой эффект не существен, поскольку толщины микрофаз масштабируются как N . Однако подобное различие принципиально вблизи точки перехода, когда размеры микрофазы предельно малы. Наиболее значительно это проявляется при $\sigma < \sigma^*$.

Фазовый переход при коллапсе щеток. Случай $\sigma < \sigma^$*

Как показали вычисления (см. раздел "Численные расчеты на решетке"), при скачкообразном возникновении коллапсированной микрофазы в щетках с низкой плотностью прививки толщина этой микрофазы масштабируется как $N^{1/2}$. Обратим внимание на практически полную идентичность результатов для рассматриваемой здесь щетки с n -кластерными взаимодействиями, с результатами для полиэлектролитных и анизотропных щеток [1]. В работе [49] было показано, что эффект связан с самоорганизацией: уходом цепи из набухшей фазы за счет втягивания ее как целого в новую коллапсированную фазу, создающуюся в точке перехода. В этой работе мы не учитывали исходную гетерогенность, что допустимо, поскольку масштаб гетерогенности превышает размер образующейся микрофазы, т.е. в интервале толщины $\sim N^{1/2}$ щетка однородна.

Точка фазового перехода ρ , определяет в этом случае переход щетки из набухшего (CB) состояния в микрофазно сегрегированное (MSB) состояние. В случае щетки из цепей конечной длины изменение термодинамических характеристик щетки (свободной энергии, усредненной плотности звеньев) отвечает фазовому переходу первого рода, однако при переходе к термодинамическому пределу $N \rightarrow \infty$ новая фаза возникает в бесконечно малой части системы, и переход проявляется как более слабый фазовый переход – фазовый переход второго рода, сочетающийся в то же вре-

мя с микрофазовым разделением. Мы определили это как дуализм перехода.

Фазовый переход при коллапсе щеток. Случай $\sigma > \sigma^$*

В этом случае классифицировать характер перехода в щетке в целом становится еще сложнее. За счет большей плотности исходной набухшей щетки она оказывается более чувствительной к росту управляющего параметра перехода при ρ , не достигающих критического значения ρ^* , претерпевая в этих условиях некоторый коллапс, осуществляющийся постепенно, нефазовым образом. При $\rho = \rho^*$ щетка уже содержит внутренний подслой высокой плотности $\Phi > \Phi^*$ и, разумеется, периферийную часть с плотностью, спадающей до нуля.

Эти два подслоя дают начало микрофазам, граница между которыми формируется все более четко при увеличении ρ от значения ρ^* . В критической точке происходит переход второго рода, затрагивающий узкий подслой с $\Phi \approx \Phi^*$.

Таким образом, щетка, заметно сколлапсировавшая нефазовым образом при росте ρ от нуля до ρ^* претерпевает фазовый переход высокого рода в точке ρ^* , после чего становится разделенной на микрофазы. Численные расчеты практически не позволяют обнаружить какую-либо особенность зависимости средней плотности $\langle \Phi(\rho) \rangle$ в точке фазового перехода $\rho = \rho^*$. Это давало основание не трактовать переход как фазовый. Отметим также, что в рамках box-модели при $\sigma > \sigma^*$ переход не носит фазовый характер.

Фазовые переходы в неоднородных системах

Обобщение полученных результатов на неоднородные системы различной структуры позволяет утверждать, что переходы должны сохранять фазовый характер в неоднородной системе, если они являются фазовыми в соответствующей однородной системе. При этом порядок фазового перехода возрастает. В то же время в неоднородной системе должна наблюдаться широкая область микрофазового разделения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны В. Прямицыну за указание на связь моделей n -кластерных и концентрационно-зависимых взаимодействий и на работы [37, 38]. Мы признательны F. Leermakers, P. Linse,

Е. Жулиной и другим участникам конференции “Chain Molecules at Interfaces: SCF Theory and Experiment”, 25–28 August 2002, Wageningen, the Netherlands за активное обсуждение предварительных результатов данной работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ВЫЧИСЛЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Для любой модели щетки можно вычислить статсумму $Z(p)$ звена цепочки из N звеньев, находящегося в поле силы. Здесь $p = \frac{a}{kT}f$ – безразмерная растягивающая сила, в поле которой помещена цепь. Например, для ориентационно континуальной модели щетки это выражение определяется как

$$Z(p) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} e^{p \cos \theta} d\Omega = \frac{\operatorname{sh} p}{p} \quad (\text{A1})$$

Для модели щетки на простой кубической решетке получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} Z(p) &= \frac{1}{6}(e^p + 4 + e^{-p}) = \frac{\operatorname{ch} p + 2}{3} = \\ &= 1 + \frac{p^2}{6} + \frac{p^4}{72} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

а для случая объемно центрированной кубической решетки и гауссова приближения (гауссовой модели) щетки имеем соответственно

$$Z(p) = \operatorname{ch}^3 \frac{p}{3} \quad (\text{A3})$$

$$Z(p) = \exp\left(\frac{p^2}{6}\right) \quad (\text{A4})$$

В работе [45] была установлена связь между статсуммой цепи $Z(p)$ и самосогласованным потенциалом $V(z)$

$$\int_0^{L_{\max}} e^{-sV(z)} dz \int_0^{\infty} Z^{-s}(p) dp = \frac{1}{s}, \quad (\text{A5})$$

где L_{\max} – максимальная (безразмерная) длина растянутой цепи. Для гауссовой модели (A4) $L_{\max} = \infty$, для моделей (A1–A3) $L_{\max} = 1$.

Можно проверить, что функции (A4) и (22) дают решение данного уравнения. В работе [46] аналогичное утверждение доказано про пару функций (A3) и (23). Тем не менее всегда остается возможность вычисления потенциала $V(z)$ прямо из уравнения (A5) в виде бесконечного ряда

$$V(z) = V_1 z^2 + V_2 z^4 + V_3 z^6 + \dots, \quad (\text{A6})$$

используя разложение для $Z(p)$

$$Z(p) = 1 + Z_1 p^2 + Z_2 p^4 + \dots \quad (\text{A7})$$

Существует разработанный Лапласом метод вычисления рядов функций $\int g(x) e^{fx} dx$, где $f(x) = a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$ ($a_2 < 0$), по степеням $s^{-n-1/2}$ ($n = 0, 1, \dots$) называемый методом Лапласа, или, в комплексном случае, методом перевала [54].

Второй интеграл в уравнении (A5) сводится к этому типу для функции $\ln Z(p)$, а первый уже представлен в нужном виде. Можно разложить оба интеграла по методу перевала в ряды по степеням $s^{-n-1/2}$. При этом второй ряд содержит лишь известные коэффициенты Z_k , а первый – неопределенные неизвестные коэффициенты V_k . Сравнивая коэффициенты в произведении этих рядов при одинаковых степенях s^{-n-1} с правой частью выражения (A5), последовательно получаем

$$V_1 = \left(\frac{\pi}{4Z_1}\right)^2 Z_1$$

$$V_2 = \left(\frac{\pi}{4Z_1}\right)^4 \left(-Z_2 + \frac{1}{2}Z_1^2\right)$$

$$V_3 = \left(\frac{\pi}{4Z_1}\right)^6 \left(-Z_3 - \frac{11}{5}Z_1 Z_2 + \frac{16}{5}Z_2^2 Z_1^{-1} + \frac{7}{15}Z_1^3\right) \text{ и т.д.}$$

Первый член для всех трехмерных моделей равен $V_1 = \frac{3\pi^2}{8}z^2$, т.е. совпадает с гауссовой моделью. В статье [45] было отмечено, что коэффициенты ряда (A2) таковы, что второй член разложения V_2 равен нулю и потенциал $V(z)$ для простой кубической решетки отличается от гауссовой модели (22) на величину $O(z^6)$, а не $O(z^4)$, как для остальных моделей. Именно этим обстоятельством мы объясняем аномальное сходство результатов

для простой кубической решетки и гауссовой модели при обсуждении рис. 12б.

Конечно, всю эту работу надо поручить компьютеру, для которого нудные и утомительные операции по умножению и обращению рядов не представляют трудностей. В работе [45] такие ряды использованы для исследования ориентационно-континуальной модели.

В диссертации [55] был предложен более скоростной алгоритм, основанный на разложении в ряд по переменной

$$y = \sin \frac{\pi z}{2} \quad (\text{A8})$$

$$V(y) = V_1^* y^2 + V_2^* y^4 + \dots \quad (\text{A9})$$

Такие ряды сходятся быстрее. Эту разницу проще всего почувствовать на точном решении для объемно центрированной кубической решетки. Ряд по z функции (23) представляется через не слишком удобную последовательность чисел Бернулли, тогда как ряд по y

$$-3 \ln \cos \frac{\pi z}{2} = -\frac{3}{2} \ln(1 - y^2) = \frac{3}{2} \left(y^2 + \frac{y^4}{2} + \dots \right)$$

совсем простой. Кроме того, все ряды по переменной y имеют чисто рациональные коэффициенты, т.е. не содержат степеней π , которые “спрятались” в переменной y .

Ряд (A9) можно обратить

$$y^2 = Y_1 V + Y_2 V^2 + \dots, \quad (\text{A10})$$

а из (A8) вычисляется значение z :

$$z = \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{y} \quad (\text{A11})$$

Формулы (A9) и (A11) являются аналогами формул (23) и (25) для случая объемно центрированной кубической решетки. Ряды (A9), (A10) нужно вычислить всего один раз (для конкретной модели щетки), сохранить в файле и после использовать для вычислений сколько потребуется. Эти ряды, содержащие около сотни членов, использовались в части данной работы, связанной с рис. 12б.

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ КОНЦОВ

В работе [41] было предложено интегральное уравнение, связывающее профиль плотности звеньев щетки и распределение свободных концов.

$$\Phi(z) = \int_z^h \frac{\sigma g(z') dz'}{E(z, z')}, \quad (\text{B1})$$

где выражение $E(z, z')$ определяет растяжимость цепи на расстоянии z от плоскости прививки, когда свободный конец этой цепи расположен на расстоянии z' . Для гауссовой модели цепей растяжимость определяется выражением (13). Для других моделей цепей уравнение (B1) также справедливо, за исключением того, что растяжимость цепей в каждой модели своя. Так, для модели цепей на объемно центрированной решетке [52]

$$E(z, z') = \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \frac{\pi z'}{2}}{\cos^2 \frac{\pi z}{2}}} \quad (\text{B2})$$

Если ввести переменные

$$t \equiv \cos^2 \frac{\pi z}{2}; \quad s \equiv \cos^2 \frac{\pi z'}{2}; \quad a \equiv \cos^2 \frac{\pi h}{2} \quad (\text{B3})$$

и две новые функции

$$f(t) = \frac{\Phi(z(t))}{\sqrt{t}} \quad (\text{B4})$$

$$\phi(s) = \frac{\sigma g(z'(s))}{\pi \sin \frac{\pi z'}{2} \cos \frac{\pi z'}{2}}, \quad (\text{B5})$$

то уравнение (B1) с учетом (B2) примет следующий вид:

$$f(t) = \int_a^t \frac{\phi(s) ds}{\sqrt{t-s}} \quad (\text{B6})$$

При $a = 0$ это хорошо известное интегральное уравнение Абеля [56]. Уравнение (B6) можно решать аналогичным путем. Поделим (B6) как функцию новой переменной τ на $\sqrt{t-\tau}$ и проинтегрируем от a до t

$$\int_a^t \left(\int_a^\tau \frac{\Phi(s) ds}{\sqrt{\tau-s}} \right) \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \int_a^t \frac{f(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}}, \quad (\text{B7})$$

переставим пределы интегрирования в левой части (B7)

$$\int_a^t dt \int_a^\tau ds = \int_a^t ds \int_s^t d\tau = \pi \int_a^t \phi(s) ds$$

Дифференцированием по t получаем

$$\phi(t) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dt} \int_a^t \frac{f(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \frac{1}{\pi} \int_a^t \frac{f'(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}},$$

где правая часть была перед дифференцированием проинтегрирована по частям, а появляющееся постоянное слагаемое $f(a)$ отброшено, поскольку оно равно нулю в силу (B4) и условия $\Phi(h)=0$. Заменим для соответствия с (B3)–(B5) $t \rightarrow s$, $\tau \rightarrow t$ и вернемся, согласно (B5), к распределению концов:

$$g(z') = \frac{1}{\sigma} \sin \frac{\pi z'}{2} \cos \frac{\pi z'}{2} \int_a^{s(z')} \frac{f'(t) dt}{\sqrt{s-t}} \quad (\text{B8})$$

К функции $\Phi(z)$ в формуле (B8) возвращаться необязательно, поскольку производную в выражении (B8) проще всего определить численно через конечные разности по известной формуле

$$f'(t) = \frac{f(t+\varepsilon) - f(t-\varepsilon)}{2\varepsilon}, \quad (\text{B9})$$

имеющей порядок точности ε^2 . Но возможно и прямое использование $\Phi(z)$ и уравнения (25) для вычисления производной $f'(t)$.

Теперь перейдем к главной трудности, связанной с интегрированием выражения (B8). Если функция $\Phi(z)$, а с ней и (B4), непрерывна, то интеграл (B8) можно вычислить. Но известно, например, из рис. 9, что профиль плотности микросегрегированной щетки – функция разрывная. В точке раздела фаз $z=z_c$ у профиля плотности есть конечный скачок $\Delta\Phi$, или, в терминах функции (B4),

$$\Delta f = \frac{\Delta\Phi}{\cos \frac{\pi z_t}{2}} \quad (\text{B10})$$

При интегрировании самой функции $\Phi(z)$ или связанных с ней функций типа (3), (32) или (34) эта неприятность немедленно устраняется разбиением интервала интегрирования на две части, в каждой из которых все гладко. Например, средневзвешенную плотность (34) вычисляли по формуле

$$\sigma(\Phi) = \int_0^{z_t} \Phi^2(z) dz + \int_{z_t}^h \Phi^2(z) dz \quad (\text{B11})$$

Но с интегрированием (B8) не все так просто, так как там фигурирует производная, и подынтегральные выражения как аналитические, так и типа (B9) расходятся. Воспользуемся здесь приемом выделения ступенчатой функции Хевисайда, который был применен в похожей ситуации в работе [22]. Разобьем функцию (B4) на два слагаемых

$$f(t) = f_1(t) + \Delta f \theta(t_0 - t) \quad (\text{B12})$$

$$t_0 = \cos^2 \frac{\pi z_t}{2},$$

где θ – ступенчатая функция Хевисайда, а $f_1(t)$ – некоторая непрерывная функция и хотя она имеет конечный скачок производной, интеграл (B8) от нее берется численно аналогично (B11). Что касается второго слагаемого в (B12), то интеграл (B8) от этого слагаемого берется аналитически, благодаря тому, что производная от функции Хевисайда есть дельта функция Дирака, следовательно, для $t_0 < s$ (т.е. $z_t > z'$):

$$\int_a^s \frac{\Delta f \theta'(t_0 - t)}{\sqrt{s-t}} dt = \frac{\Delta f}{\sqrt{s-t_0}}, \quad (\text{B13})$$

а для $t_0 > s > a$ (т.е. $z_t < z' < h$) этот интеграл равен нулю.

Если в формуле (B13) вернуться к координате z , то получается оценка (31) расходимости функции распределения свободных концов

$$\frac{\Delta f}{\sqrt{s-t_0}} \sim \frac{\Delta\Phi}{\sqrt{\cos^2 \frac{\pi z'}{2} - \cos^2 \frac{\pi z_t}{2}}} \sim \frac{\Delta\Phi}{\sqrt{z_t^2 - z'^2}}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ С. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ АССОЦИИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Проблема термообратимой ассоциации полимеров, приводящей к золь-гель-переходу, исследуется уже более полувека, начиная с классических работ Flory и Stockmayer. Можно выделить два аспекта теоретического рассмотрения, связанных с тем, что (i) ассоциация обусловливает золь-гель-переход и (ii) ассоциация влияет на фазовую диаграмму системы полимер-растворитель, приводя к фазовому разделению.

В случае полимерных щеток, термодинамически подобных раствору бесконечно длинного полимера ($N \rightarrow \infty$) [11], разграничение золя и геля не имеет смысла, и нас интересуют лишь фазовые диаграммы системы, определяемые зависимостью свободной энергии системы от концентрации Φ при заданных условиях ассоциации.

Этот вопрос был подробно исследован в нескольких недавно опубликованных работах [14, 57–59], в которых также можно найти большое число ссылок на предшествующие исследования. В работе [57] изучен случай парной ассоциации, в работах [14, 58, 59] – многокомпонентной ассоциации.

Реакция обратимой ассоциации



при заданном числе n сегментов в ассоциате описывается законом действующих масс

$$\frac{P}{(1-P)^n} = K(\alpha\Phi)^{n-1} \quad (C2)$$

Здесь α – доля сегментов, способных к ассоциации, а P – доля тех из них, которые ассоциированы, K – константа равновесия реакции (C1), Φ – концентрация полимера в системе.

Свободная энергия системы представляется как

$$f_{int}(\Phi) = \\ = (1-\Phi)\ln(1-\Phi) + \chi\Phi(1-\Phi) + f_{ass}(\Phi), \quad (C3)$$

где вклад f_{ass} , рассчитанный с учетом выигрыша энергии образования ассоциатов и их всевозможных распределений, имеет вид

$$f_{ass} = \alpha\Phi \left[\frac{n-1}{n}P + \ln(1-P) \right] \quad (C4)$$

Разложив уравнения (C2) и (C4) в ряд по P и по Φ , получаем

$$f_{ass} = -\frac{K\alpha^n}{n}\Phi^n + \alpha\Phi G \quad (C5)$$

(G содержит только более высокие члены разложения по параметру $K(\alpha\Phi)^{n-1}$ (ср. с работой [14])).

Сопоставление уравнения (C5) с априорным выражением n -кластерной модели де Женна (уравнение (3)), показывает, что модель учитывает только первый член разложения, при этом

$$\rho = K\frac{\alpha^n}{n} \quad (C6)$$

(линейный по Φ член в уравнении (3) несуществен).

Отложив обсуждение корректности (C5) до конца Приложения, покажем, что модель дает все многообразие фазовых диаграмм, полученных в работах [58, 59] на основе теории ассоциации. Более того, их трактовка на основе этой модели становится простой и наглядной.

Как и в работе [58], ограничимся построением спинодалей систем полимер-растворитель, определяемых условием

$$\frac{\partial^2 f_{int}}{\partial \Phi^2} = 0 \quad (C7)$$

при использовании априорного выражения (3):

$$f_{ass} = \rho(\Phi - \Phi^n) \quad (C8)$$

При заданном n свободная энергия зависит от двух параметров χ и ρ . В основном тексте этой работы мы представляли кривую раздела фаз (бинодаль) в координатах (ρ, Φ) при фиксированном $\chi = 0$. Аналогичные спинодальные кривые при нескольких фиксированных значениях χ показаны на рис. 19.

На рис. 20 приведены (χ, Φ) -сечения спинодальных поверхностей. Представлена серия рисунков при $n = 2, 3, 4$ и 10 , на каждом из которых показаны спинодальные кривые при различных ρ . Видное резкое отличие хода кривых при малых ($n = 2, 3$) и больших ($n = 4, 10$) значениях n . Во всех

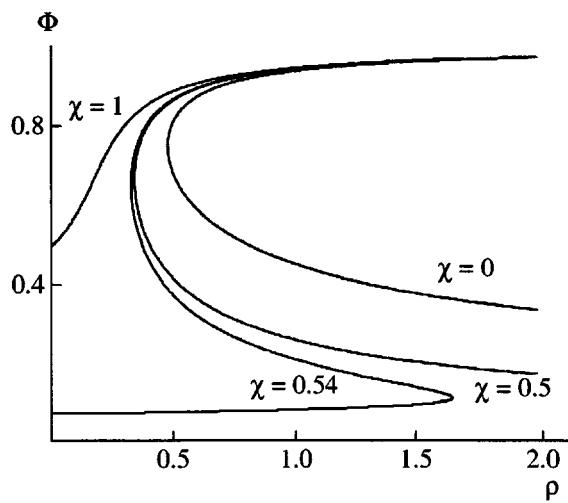


Рис. 19. Спинодали $\Phi(\rho)$ щетки с n -кластерными взаимодействиями при $n = 5$ для нескольких значений χ (цифры у кривых).

случаях структура приведенных зависимостей полностью эквивалентна их структуре на рис. 3 и 5 работы [58].

На основе простой модели легко объяснить особенности хода спинодалей как при больших,

так и при малых n . Рассмотрим предельные случаи. При $n = 2$ n -кластерная модель сводится к классической модели Флори с параметром парного взаимодействия $\chi_{\text{eff}} = \chi + \rho$. Это ведет к смещению классической спинодали Флори, так что критической точке с $\Phi_c = 0$ отвечает $\chi_c = 1/2 - \rho$.

Многосегментная ассоциация ($n = 4$ и 10 на рис. 20) приводит к модификации структуры спинодальной кривой, которая при не слишком малых ρ представляется наложением исходной кривой Флори с $\Phi_c = 0$ и $\chi_c = 1/2$ и петлеобразной зависимости со второй критической точкой $\Phi^* \neq 0, \chi^*$, координаты которой зависят от заданного ρ . Эта вторая петлеобразная часть спинодальной кривой аналогична петлеобразной зависимости на рис. 19 и связана с образованием n -кластеров. В обоих случаях расширение запрещенной области при смещении вправо от критической точки обусловлено ростом разности $\rho - \rho_c$. На кривой рис. 19 эта разность растет за счет увеличения ρ , а на кривых рис. 20 из-за убывания величины ρ_c с повышением параметра χ . Это убывание демонстрируется рис. 19.

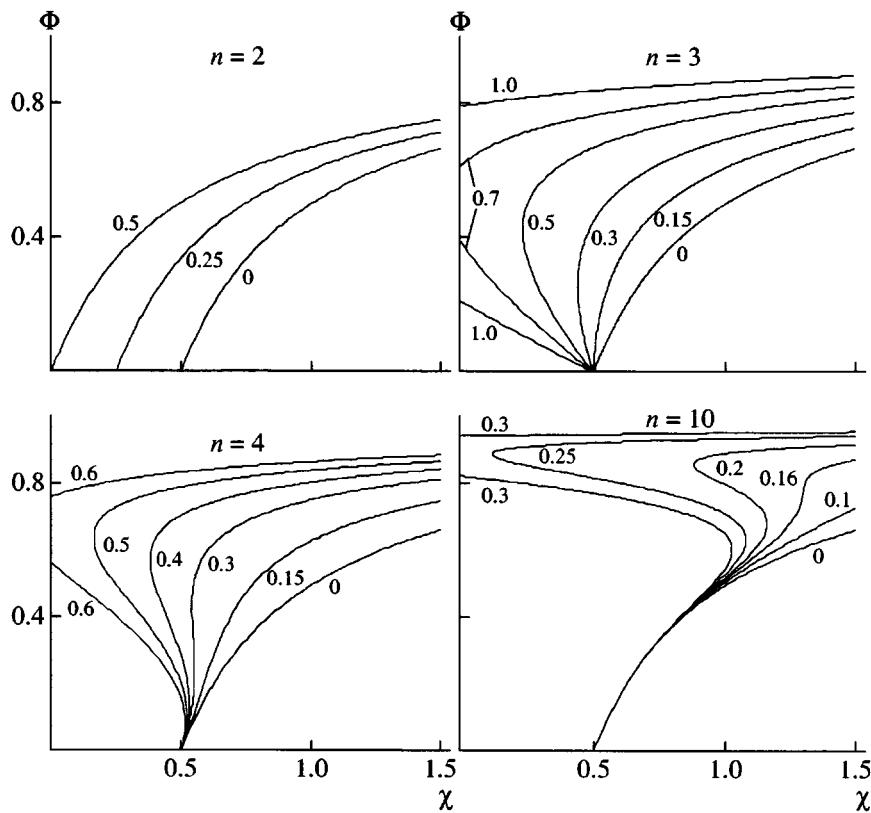


Рис. 20. Спинодали $\Phi(\chi)$ щетки с n -кластерными взаимодействиями для нескольких значений n (указаны на рисунках) и ρ (цифры у кривых).

Отрезок спинодали вдоль спинодали Флори убывает с уменьшением n , превращаясь в точку при $n = 3$.

Вернемся теперь к разложению (C5), ограничиваясь пределом $\alpha = 1$. Критические величины Φ^* и ρ^* вычисляются, согласно формулам (27). С учетом уравнения (C6) это дает оценку параметра $K\Phi^{n-1}$ разложения функции f_{ass}

$$(K\Phi^{n-1})^* = \left(\frac{n-1}{n-2}\right)^{n-2} \left(\frac{n-2}{n-1}\right)^{n-1} = \left(\frac{n-2}{n-1}\right) < 1 \quad (\text{C9})$$

Итак, в критической точке при $\chi = 0$ имеем $K\Phi^{n-1} < 1$. Эта оценка показывает, что параметр разложения (C9) определяет сходящийся ряд.

Как видно из рис. 19, значения ρ^* и Φ^* убывают с ростом χ , поэтому вывод о сходимости разложения (C5) вблизи критической точки, определяемой ассоциацией, справедлив в широком интервале изменения качества растворителя.

Более деликатным является вопрос о возможности ограничиться первым членом ряда (C5). Мы предполагаем исследовать этот вопрос, а также включить в рассмотрение случай $\alpha < 1$ в другой публикации. Отметим лишь, что следующий член ряда в (C5) положителен. Поэтому он проявляется лишь как добавка к соответствующему члену вироального разложения, определяемому исключенным объемом, и его влияние на структуру фазовых диаграмм может носить лишь количественный, но не качественный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
2. Williams D.R.M. // J. Phys. II. 1993. V. 3. P. 1313.
3. Ross R.S., Pincus P. // Europhys. Lett. 1992. V. 19. P. 79.
4. Yeung C., Balazs A.C., Jasnow D. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 1914.
5. Lai P.Y., Binder K. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 586.
6. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A., Klushin L.I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8612.
7. Halperin A. // J. Phys. (Paris). 1988. V. 49. P. 547.
8. Борисов О.В., Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 767.
9. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
10. Birshtein T.M., Lyatskaya Yu. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1256.
11. Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 151.
12. De Gennes P.-G. // C.R. Acad. Sci. Paris II. 1991. V. 313. P. 1117.
13. Wagner M., Brochard-Wyart F., Hervet H., de Gennes P.-G. // Colloid Polym. Sci. 1993. V. 271. № 7. P. 621.
14. Borisov O.V., Halperin A. // Macromolecules 1999. V. 32. № 15. P. 5097.
15. Sevick E.M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 10. P. 3361.
16. Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 5. P. 521.
17. Pincus P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2912.
18. Ross R.S., Pincus P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 2177.
19. Birshtein T.M., Borisov O.V., Mercurieva A.A., Zhulina E.B. // Progr. Coll. Polym. Sci. 1991. V. 85. P. 38.
20. Zhulina E.B., Borisov O.V., Birshtein T.M. // J. Phys. II. 1992. V. 2. № 1. P. 63.
21. Misra S., Mattice W.I., Napper D.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 7090.
22. Pryamitsyn V.A., Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 25. P. 8261.
23. Csajka F.S., Netz R.R., Seidel C., Joanny J.-F. // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 4. P. 505.
24. Pickett G.T., Witten T.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4569.
25. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A., Polotsky A.A. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 2. P. 215.
26. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.I., Polotsky A.A. // Comp. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1–2. P. 179.
27. Klushin L.I., Birshtein T.M., Mercurieva A.A. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 5. P. 483.
28. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.

29. Amoskov V.M., Birshtein T.M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 15. P. 5331.
30. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Zhulina E.B. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 1. P. 47.
31. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Zhulina E.B. // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. № 7. P. 719.
32. Mercurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M., Fleer G.J., Zhulina E.B. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. P. 1072.
33. Leermakers F.A.M., Mercurieva A.A., van Male J., Zhulina E.B., Besseling A.M. // Langmuir. 2000. V. 16. № 17. P. 7082.
34. Karlstrom G. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 23. P. 4962.
35. Matsuyama A., Tanaka F. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 341.
36. Bekiranov S., Bruinsma R., Pincus P. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 577.
37. Baulin V.A., Halperin A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 16. P. 6432.
38. Baulin V.A., Halperin A. Preprint, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0206458>.
39. Alexander S. // J. Phys. (Paris). 1997. V. 38. № 8. P. 977.
40. de Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
41. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
42. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
43. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
44. Жулина Е.Б., Прямыцын В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
45. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. № 6. P. 889.
46. Амосков В.М., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1198.
47. Scheutjens J.M., Fleer G.J. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 12. P. 1619.
48. Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. Polymer at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
49. Klushin L.I., Birshtein T.M., Amoskov V.M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 9156.
50. Birshtein T.M., Amoskov V.M., Klushin L.I., Mercurieva A.A., Polotsky A.A., Yakovlev P. // Macromol. Symp. 2003. V. 191. P. 51.
51. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
52. Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 4. P. 223.
53. Lyatskaya Yu.V., Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3562.
54. Лаврентьев М.А., Шабад Б.В. Методы теории функций комплексной переменной. М.: Наука, 1973.
55. Амосков В.М. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 1998.
56. Краснов М.П. Интегральные уравнения. М.: Наука, 1975.
57. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.
58. Кудлай А.Н., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 282.
59. Kudlay A., Erukhimovich I. // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. № 5. P. 542.

Collapse of Polymer Brushes with *n*-Cluster Interactions

V. M. Amoskov and T. M. Birshtein

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

Abstract—The mechanism of self-organization of planar polymer brushes upon collapse was studied by analytical means and numerical solution of self-consistent field equations on a lattice. As an example, brushes with *n*-cluster interactions were considered. The effect of the initial heterogeneity of a brush was examined. The role of the critical grafting density was studied. Differences in the collapse scenario for a brush with subcritical and supercritical grafting density were revealed. The data obtained agree well with the results of studying the collapse of brushes with other internal interactions (polyelectrolytic and anisotropic brushes, as well as brushes in a binary solvent with immiscible components).