

УДК 541.64:539.199

ЗАВИСИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ

© 2005 г. Л. В. Наумова, А. Е. Грищенко

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 25.01.2005 г.

Принята в печать 01.07.2005 г.

Рассмотрен вопрос о зависимости параметра ориентационного порядка $S_0 = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$ фрагментов цепных молекул на межфазных границах от геометрической асимметрии $p = L/d$ статистического сегмента полимерной цепи (θ – угол между направлением сегмента и нормалью к границе раздела фаз, L – длина сегмента, d – диаметр полимерной цепи). Исходя из предположения, что ориентационная упорядоченность сегментов на межфазных границах возникает по чисто стерическим причинам, получены теоретические зависимости S_0 от p для двух моделей сегментов (цилиндр и сфероцилиндр). Показано, что параметр S_0 существенно зависит от термодинамической жесткости полимерной цепи. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимостей S_0 от p обнаружило их удовлетворительное соответствие. При этом для гибкоцепных полимеров S_0 принимает небольшие по абсолютной величине значения. С увеличением термодинамической жесткости цепной молекулы параметр S_0 растет по абсолютной величине, достигая насыщения ($S_0 = -0.5$) для жесткоцепных полимеров ($p > 10$).

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что анизометричные молекулы склонны к образованию ориентационного порядка, проявляющегося в преимущественной ориентации молекул относительно некоторого направления [1–3]. Именно это обстоятельство приводит к упорядоченности полимерных молекул на межфазных границах, в частности в поверхностных слоях полимерных пленок [3–6].

Количественно молекулярная упорядоченность фрагментов цепных молекул относительно поверхности полимерной пленки описывается параметром ориентационного порядка.

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1), \quad (1)$$

где θ – угол между осью куновского сегмента А и нормалью n к поверхности (рис. 1).

E-mail: lyubovnaumova@inbox.ru (Наумова Любовь Викторовна).

В случае планарной ориентации фрагментов цепных молекул относительно поверхности ($\theta = \pi/2$) параметр ориентационного порядка $S_{||} = -0.5$. В случае гомеотропной ориентации ($\theta = 0^\circ$) параметр порядка $S_{\perp} = 1.0$. В реальных условиях параметр S может принимать значения от -0.5 до 1.0.

Ориентационное упорядочение цепных молекул в поверхностных слоях полимерных пленок проявляется в двойном лучепреломлении и экспериментально может быть обнаружено методом наклонного поляризованного луча [4, 5, 7, 8].

В настоящей работе рассматривается вопрос о зависимости параметра ориентационного порядка S цепных молекул на межфазных границах от геометрической асимметрии статистического сегмента $p = L/d$ (L – длина сегмента, d – диаметр полимерной цепи).

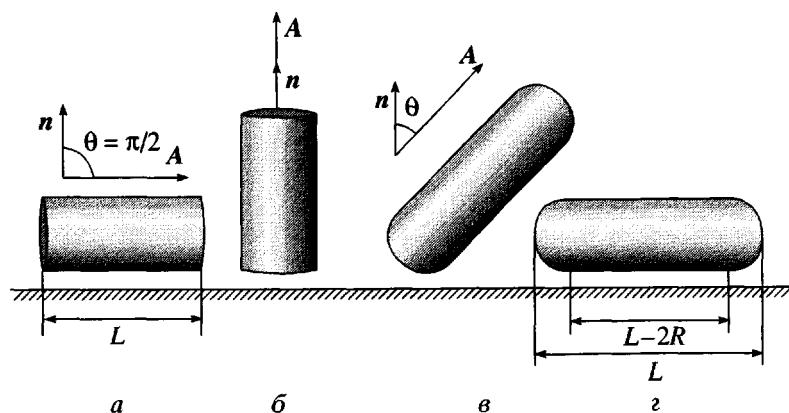


Рис. 1. Возможные типы упорядоченности куновских сегментов в поверхностных слоях полимерных пленок: а, б – модель жесткого стержня; в, г – модель сфeroцилиндра.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим свободносочлененную цепь, состоящую из статистических сегментов, каждый из которых моделируется жестким стержнем. Пусть между стержнями действуют только силы отталкивания, проявляющиеся в их взаимной непроницаемости. В этом случае ориентационная упорядоченность сегментов на межфазных границах возникает по чисто стерическим причинам из-за невозможности изотропного размещения анизометрических стержней, обеспечивая экспериментально наблюдаемую плотность полимерного материала [3]. Предположим, что вероятность параллельного расположения стержня, моделирующего сегмент, пропорциональна площади боковой поверхности цилиндра $2\pi RL$ (рис. 1а), а вероятность перпендикулярного расположения цилиндра относительно межфазной границы пропор-

циональна сумме площадей оснований цилиндра $2\pi R^2$ (рис. 1б). Тогда

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{2\pi R^2 \cos^2 0 + 2\pi RL \cos^2 \pi/2}{2\pi R^2 + 2\pi RL} = \frac{1}{1 + L/R}$$

$$(2)$$

Из формулы (1) можно получить эффективное значение параметра ориентационного порядка в поверхностном слое

$$S_0 = \frac{1 - L/2R}{1 + L/R} = \frac{1 - p}{1 + 2p}, \quad (3)$$

где $p = L/2R$ – отношение длины цилиндра к его диаметру.

Если статистический сегмент моделировать сфероцилinderом (рис. 1в и 1г), то

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \int_{0}^{\pi/2} \cos^2 \theta \times 2\pi R \sin \theta d\theta d\theta + \cos^2 \pi/2 \times 2\pi R(L - 2R)}{4\pi R^2 + 2\pi R(L - 2R)} = \frac{12R}{3L} \quad (4)$$

При этом эффективное значение параметра ориентационного порядка в поверхностном слое задается выражением

$$S_0 = \frac{1 - p}{2p} \quad (5)$$

Рисунок 2 иллюстрирует зависимость S_0 от степени асимметрии $p = L/d$ для двух рассмотренных моделей статистического сегмента (формулы (3) и (5)).

Видно, что при $p \geq 1$ обе модели приводят к практически совпадающим зависимостям S_0 от p .

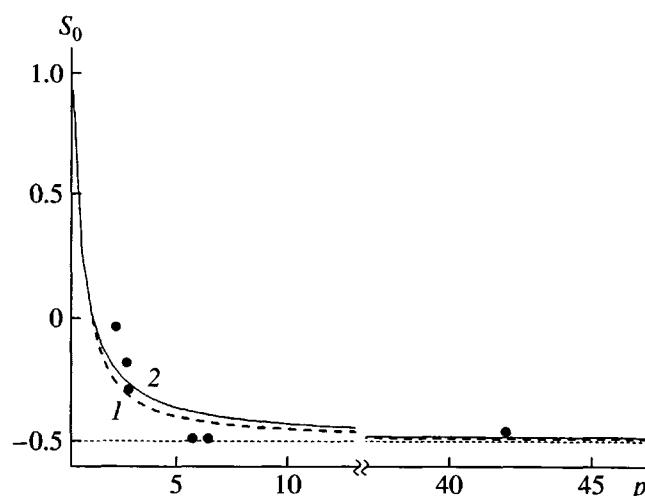


Рис. 2. Зависимости параметра ориентационного порядка S_0 цепных молекул в поверхностных слоях от степени асимметрии статистического сегмента. Кривые – теоретические результаты: 1 – модель сфероцилиндра, 2 – модель жесткого стержня; точки – экспериментальные данные.

При этом формулы (3) и (5) предсказывают преимущественно планарную ориентацию сегментов относительно межфазной границы в случае $p > 1$. При $p < 1$ и отсутствии взаимодействия сегментов друг с другом должна наблюдаться преимущественно гомеотропная ориентация сегментов относительно поверхности.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Сопоставим теоретические зависимости параметра ориентационного порядка S_0 от асимметрии куновского сегмента p с экспериментальными значениями параметра порядка для некоторых полимеров. В таблице представлены молекулярные параметры, характеризующие термодина-

мическую жесткость, и экспериментальные значения параметра ориентационного порядка сегментов цепных молекул в поверхностных слоях для нескольких высокомолекулярных соединений: двух полисахаридов (пуллулан и хитозан) и четырех образцов политриметилсилилпропана (ПТМСП), отличающихся соотношением *цис*- и *транс*-конфигураций мономерных звеньев в полимерной цепи (числа у названий полимера соответствуют процентному содержанию звеньев в макромолекуле, находящихся в *транс*-конфигурации).

Итак, параметр ориентационного порядка S_0 , характеризующий молекулярную упорядоченность фрагментов цепной молекулы в поверхностных слоях, существенно зависит от термодинамической жесткости полимерной цепи. Для гибкоцепных полимеров S_0 принимает небольшие по абсолютной величине значения. С повышением термодинамической жесткости полимерной цепи параметр S_0 растет по абсолютной величине, достигая насыщения для жесткоцепных полимеров ($p > 10$).

Следует отметить, что параметр ориентационного порядка S_0 , вычисляемый по формулам (3) и (5), характеризует молекулярную упорядоченность фрагментов цепных молекул непосредственно на межфазной границе. Параметр S_0 , определяемый из экспериментальных зависимостей двойного лучепреломления для пленок конечной толщины, будет меньше, чем S_0 , вследствие его уменьшения по мере удаления исследуемых слоев от межфазной границы. Так, среднее значение S_0 для пленок, толщина которых равна эффективному значению толщины H_0 анизотропного по-

Экспериментальные характеристики жесткости и параметр ориентационного порядка фрагментов цепных молекул в поверхностных слоях для некоторых полимеров

Полимер	L , Å	d , Å	$p = L/d$	S_0	Литература
Пуллулан	21	10	2.1	-0.032	[6]
ПТМСП-20	37	14	2.6	-0.18	[9]
ПТМСП-40	38	14	2.7	-0.29	[9, 10]
ПТМСП-55	80	14	5.7	-0.49	[9, 11]
ПТМСП-65	90	14	6.4	-0.49	[9]
Хитозан	250	5	42	-0.46	[6]

верхностного слоя, будет равно $\langle S \rangle = \frac{1}{H_0} \int_0^{H_0} S_0 e^{-H/H_0} dH \approx 0.63S_0$

Как видно из рис. 2 между теоретическими и экспериментальными зависимостями S_0 от p наблюдается удовлетворительное соответствие.

Обнаруженная закономерность позволяет рекомендовать метод наклонного поляризованного луча для оценки термодинамической жесткости полимерных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals.* Oxford: Clarendon Press, 1974.
2. *Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидкых кристаллов.* М.: Наука, 1978.
3. *Хохлов А.Р. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ.* М.: Химия. 1988, С. 7.
4. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996.
5. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
6. Pavlov G.M., Grishchenko A.E. // Biotechnol. and Genetic Eng. Revs. 1999. V. 16. P. 347.
7. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
8. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
9. Грищенко А.Е., Хотимский В.С., Штеникова И.Н., Колбина Г.Ф., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В., Михайлова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 354.
10. Грищенко А.Е., Михайлова Н.А., Хотимский В.С., Юмагужин Г.К., Литвинова Е.Г. // Оптич. журн. 2003. Т. 70. № 10. С. 30.
11. Грищенко А.Е., Хотимский В.С., Михайлова Н.А., Зайцева И.И., Литвинова Е.Г. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1325.

Effect of Thermodynamic Rigidity on Orientational Ordering of Chain Molecules at Interfacial Boundaries

L. V. Naumova and A. E. Grishchenko

*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

Abstract—Problems related to the dependence of orientational order parameter $S_0 = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$ of fragments of chain molecules at interfacial boundaries on geometric asymmetry $p = L/d$ of the statistical segment of a polymer chain (θ is the angle between the direction of the segment and normal to the interfacial boundary, and d is the diameter of polymer chain) are revised. According to the assumption that the orientational ordering of segments at interfacial boundaries is provided by purely steric reasons, the theoretical dependences of S_0 on p are obtained for two models of segments (a cylinder and a spherocylinder). Parameter S_0 is shown to be controlled noticeably by the thermodynamic rigidity of a polymer chain. Theoretical and experimental dependences of S_0 on p are compared, and their satisfactory agreement is revealed. In the case of flexible-chain polymers, the absolute values of S_0 are rather low. As the thermodynamic rigidity of a chain molecule is increased, the absolute values of S_0 tend to increase and achieve saturation ($S_0 = -0.5$) for rigid-chain polymers ($p > 10$).