

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

© 2007 г. А. В. Максимов*, Г. М. Павлов**

*Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

**Институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 07.09.2006 г.

Принята в печать 26.02.2007 г.

Для описания спонтанной упорядоченности фрагментов цепных молекул вблизи поверхности, наблюдавшейся в пленках полимеров, используется многоцепочечная модель, в которой учитываются локальные внутри- и межцепные ориентационные взаимодействия сегментов цепей и поперечные флуктуации их ориентации вблизи состояния полного планарного ориентационного порядка в слоях. Упаковка цепей в плоскоупорядоченное состояние возможна лишь при значении параметра межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_B T > b_c$. Величина b_c уменьшается с ростом жесткости цепей (параметра $a = 2K_1/k_B T$). Теоретическая зависимость предельного значения параметра квадрупольного ориентационного порядка S_0 от длины статистического сегмента Куна $A = 2a$ достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, полученные при исследовании пленок полимергомологов (полисахаридов) методом наклонного поляризованного луча, при значении параметра межцепных взаимодействий $b = 1.75$. Из соответствия теоретических и экспериментальных зависимостей параметра ориентационного порядка и коэффициента ДЛП от числа слоев рассчитано значение толщины одного монослоя ($d \approx 10$ нм) в пленках некоторых полисахаридов.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные пленки представляют большой научный и технологический интерес, связанный с их многочисленными применениями. В современных технологиях, например, они служат для защиты поверхностей, используются как адгезивы, мембранны, материалы для литографической промышленности и т.д. [1–3]. Полимерные пленки проявляют свойства, отличные от свойств полимеров в блоке, и поэтому находятся в фокусе многих экспериментальных и теоретических исследований [1–6]. Одна из центральных идей при изучении и интерпретации свойств полимерных пленок состоит в предположении о большей упорядоченности фрагментов полимерных молекул вблизи поверхности.

В физике полимеров пленками называют как слоистые структуры толщиной в сотни микрон, так и мономолекулярные пленки Ленгмюра–Блоджетт [1–3]. Промежуточное (по толщине)

положение занимают трехмерные полислои, состоящие из нескольких мономолекулярных слоев (порядка 10), способных образовывать при определенных условиях, например, структуры смектического типа. Трехмерные упорядоченные слоевые структуры наблюдаются также в биомембранах, *n*-парафинах, сегментированных полиуретанах [7–9]. Так, в концентрированных растворах и расплавах гребнеобразных полимеров, образующих надмолекулярные смектические ЖК-структуры [9], основные цепи располагаются в плоскости слоя, а линейные боковые фрагменты ориентированы перпендикулярно к ним. Подобные фрагменты в некоторых случаях способны входить в упорядоченную “квазирешетку” практически без искажений [10].

Существует большое число полимерных систем, представляемых в виде квазидвумерных (слоевых) структур, в которых взаимодействия элементов внутри слоя существенно более сильные, чем взаимодействия между элементами, принадлежащими разным слоям. К таким системам

E-mail: a_v_maximov@mail.ru (Максимов Андрей Владимирович).

относятся, например, полиимиды, обладающие высокой термостойкостью. Рентгенографические исследования некоторых типов полиимидов показывают, что в кристаллических областях основные цепи макромолекул уложены практически параллельно, а пиromеллитимидные и фениленовые циклы различных макромолекул образуют слои с паркетной или иной укладкой внутри слоя [11]. Конформационные расчеты приводят к выводу, что циклы, принадлежащие одному слою, слабо взаимодействуют с циклами соседних слоев, а структура слоя и заторможенное вращение циклов в основном определяются взаимодействиями циклических групп внутри одного слоя [12]. Другой пример – поликарбонаты в стеклообразном состоянии. Предполагается, что в этих полимерах существуют слоевые домены со сравнительно регулярной квазикристаллической упаковкой, в которых участки цепей расположены параллельно друг другу, а основные препятствия для вращения фенильных колец вокруг связей С–С обусловлены взаимодействиями друг с другом в плоскости, перпендикулярной оси ориентации макромолекулярных остеов [13]. Для таких систем характерна параллельная укладка длинных осей макромолекул, а короткие оси либо ориентированы хаотически в плоскости, перпендикулярной к длинной оси, либо образуют упорядоченную структуру, в которой возможен переход типа порядок–беспорядок. Поэтому структура и макромолекулярная динамика указанных систем могут быть описаны в рамках чисто двумерных моделей [14–16] или трехмерной модели планарных цепей [17–19].

Одним из информативных методов изучения упорядоченности фрагментов макромолекул в пленках и мембранных является метод наклонного поляризованного луча [20, 21], основанный на измерении спонтанного ДЛП, обнаруживаемого в полимерных пленках, полученных из растворов путем свободного испарения растворителя (без наложения дополнительных физических полей). Спонтанное ДЛП пленок может менять величину и знак в зависимости как от химического строения повторяющегося звена полимера, так и от характера ориентации анизодиаметрических фрагментов макромолекул вблизи поверхности в результате различных взаимодействий с подложкой системы полимер–растворитель. Феноменологическая теория Черкасова–Витовской–Бушнина [20] позволяет разделить структурный и ориентационный вклады в величину спонтанного ДЛП. В дальнейшем была предложена слоевая модель пленки, объясняющая эффект насыщения спонтанного ДЛП с увеличением толщины пленки [22]. На примере рядов полисахаридов и сульфатированных фенилсодержащих полимеров было показано, что степень ориентационного порядка анизодиаметрических фрагментов макромолекул однозначно связана с такой структурно-конформационной характеристикой макромолекул, как длина их статистического сегмента (сегмента Куна) или персистентная длина. Экспериментальные значения параметра квадрупольного ориентационного порядка в поверхностных слоях для исследованных полимеров отрицательные [23–25]. Это свидетельствует о том, что фрагменты макромолекулярных цепей образуют в поверхностных слоях планарный ориентационный порядок, т.е. ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок.

Модель планарных цепей [17–19] можно использовать для описания ориентационно упорядоченного состояния только жесткоцепных полимеров, в которых цепи расположены практически в плоскости слоев. Вместе с тем в поверхностных слоях полимеров с проявляющейся равновесной гибкостью фрагменты макромолекулярных цепей могут находиться также вне этих плоскостей.

Цель настоящей работы – исследование теоретических зависимостей параметра ориентационного порядка от термодинамической жесткости полимерных цепей, а также коэффициента ДЛП от толщины пленки. Для этого будет рассмотрена модель, в которой сегменты цепей могут отклоняться от направления планарного ориентационного порядка.

МОДЕЛЬ

В модели планарных цепей [17–19] предполагается, что N_2N_3 полимерных цепей, каждая из которых состоит из N_1 жестких сегментов длиной l , меньших статистического сегмента, полностью расположены в плоскости слоев и образуют трехмерную упорядоченную “квазирешетку” (на рис. 1 N_2 и N_3 – число цепей вдоль каждого из направлений поперечного сечения системы цепей). Положение жесткого сегмента цепи в “квазирешетке” определяется набором трех чисел $(n_1, n_2, n_3) \equiv \mathbf{n}$.

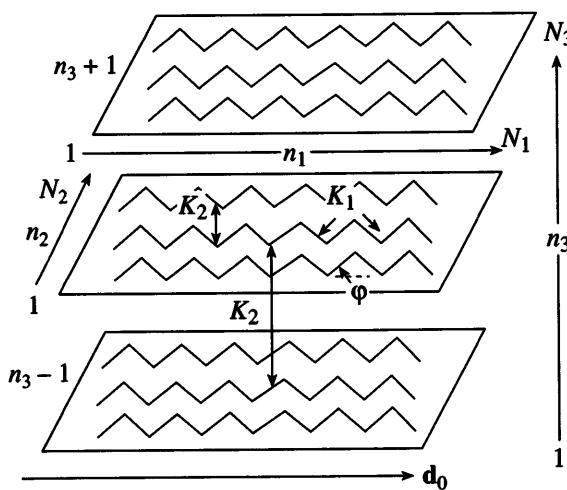


Рис. 1. Многоцепная модель трехмерной упорядоченной полимерной системы из N_3 слоев. Пояснения в тексте.

Индекс n_1 отсчитывается вдоль контурной длины выделенной цепи, равной $N_1 l$: $n_1 = 1, \dots, N_1$, а индексы n_2 и n_3 нумеруют соседние сегменты разных цепей: $n_2 = 1, \dots, N_2$; $n_3 = 1, \dots, N_3$. Состояние полного планарного ориентационного порядка в слоях характеризуется единичным вектором d_0 (соответствует направлению директора в жидкокристалле). Угол φ характеризует ориентацию сегментов цепей относительно направления d_0 . В модели планарных цепей [17–19] энергетическая константа K_1 описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия и связана с термодинамической жесткостью цепи на изгиб, кон-

станта K_2 – межцепные ориентационные взаимодействия в слоях и между слоями (рис. 1).

Рассмотрим несколько иную модель, в которой ориентация сегментов цепей может отклоняться вблизи направления d_0 (рис. 2). В этой модели предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия $V_{n,m}^{(i)}$ между двумя сегментами цепей, расположенными в узлах n и m “квазирешетки”, зависит не от угла φ их взаимной ориентации в плоскости слоя (x, y), как в модели планарных цепей (рис. 1), а от угла $\Phi_{n,m}$ между их осями в пространстве (x, y, z):

$$V_{n,m}^{(i)} = -K_i \cos \Phi_{n,m} \quad (1)$$

В формуле (1) индекс $i = 1$ для сегментов, принадлежащих одной цепи, $i = 2$ – для сегментов разных цепей. Жесткость цепи на изгиб задается константой K_1 , которая определяет число повторяющихся звеньев в статистическом сегменте Куна (или в персистентной длине) $A = 2a = 4K_1/k_B T$ (таблица, вторая и третья колонки). Предлагаемая модель является осредненной моделью, в которой возможное нерегулярное расположение цепей по отношению к выделенной в реальных упорядоченных системах заменяется регулярным с эффективной константой межцепных взаимодействий K_2 , характеризуемой безразмерным параметром $b = 2K_2/k_B T$, симметричным параметру a . В общем случае предполагается, что $K_1 \gg K_2$, т.е. допускается наличие преимущественного действия ори-

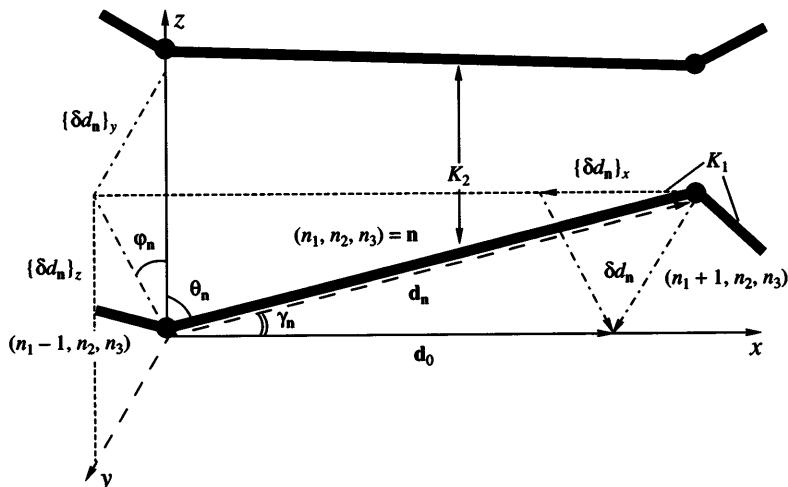


Рис. 2. Флуктуации вектора d_n ориентации оси выделенного сегмента цепи в узле n относительно направления оси дальнего ориентационного планарного порядка (директора) d_0 в декартовой (x, y, z) и сферической (γ, φ) системах координат.

Экспериментальные и теоретические значения параметров для некоторых полисахаридов

Полисахарид	Длина статистического сегмента Кунна A , нм	Число звеньев в статистическом сегменте $2a = K_1/k_B T$	Предельное значение параметра ориентационного порядка S_0	Коэффициент поверхностного двойного лучепреломления B_0	Эффективная толщина пленки H_0 , мкм	Параметр взаимодействий $b = 2K_2/k_B T$	Полгоночный коэффициент $c = B_0(-S_0)$	Число слоев N_0	Критическое значение параметра межцепных взаимодействий b_c
	эксперимент [23, 24]								
Декстрин	1.3	2.3	-0.007	0.021	178	1.76	3.0	17800	1.573
Гидроксипропилметилцеллюлоза	16	31	-0.29	0.212	49	1.28	0.731	4900	0.240
Хитозан	21	41	-0.46	0.191	35	18.2	0.415	3500	0.158
Карбоксиметилхитозан	24	47	-	0.083	119	1.75	0.237	11900	0.181

ентационных сил – вдоль осей макромолекул. Оценка констант K_1, K_2 для полярных и неполярных цепей проведена в работе [16].

Флуктуации локальной ориентации сегмента цепи в любом узле “квазирешетки” n (единичного вектора d_n) относительно направления преимущественной ориентации сегментов цепей (оси x на рис. 2) можно описать с помощью трех компонент $\{\delta d_n\}_x, \{\delta d_n\}_y, \{\delta d_n\}_z$ – проекций вектора $\delta d_n = d_0 - d_n$. В этих координатах потенциальная энергия взаимодействия (1) между двумя сегментами, расположенными в узлах n и m , будет иметь вид [26, 27]

$$V_{n,m}^{(i)} = K_i[\{\delta d_n\}_x + \{\delta d_m\}_x - (\delta d_n, \delta d_m)], \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

Введем сферическую систему координат, в которой ось x параллельна вектору d_0 , т.е. $d_0 = (1, 0, 0)$. В данной системе координат ориентация сегмента цепи характеризуется двумя угловыми переменными: Φ_n и γ_n (рис. 2). Вблизи состояния полного ориентационного порядка в слоях ($\gamma_n \ll \pi$) флуктуации проекций вектора δd_n на оси z , y для сегментов цепей $\{\delta d_n\}_z = \cos \Phi_n \sin \gamma_n \sim \gamma_n$ и $\{\delta d_n\}_y \sim \sin \Phi_n \sin \gamma_n \sim \gamma_n$, а отклонения проекций на ось x $\{\delta d_n\}_x = 1 - \cos \gamma_n \sim \gamma_n^2$, т.е. являются величинами второго порядка малости по углу γ_n . Таким образом, выполняется соотношение $\{\delta d_n\}_x \ll \{\delta d_n\}_z, \{\delta d_n\}_y$. При малых углах γ_n в потенциале (2) два первых линейных слагаемых того же порядка малости, что и квадратичные члены (за исключени-

ем слагаемого $\{\delta d_n\}_x \{\delta d_m\}_x$, которое имеет следующий порядок малости). Между компонентами вектора δd_n существует соотношение

$$2\{\delta d_n\}_x = \{\delta d_n\}_y^2 + \{\delta d_n\}_z^2 \quad (3)$$

Оно выводится из условия сохранения нормировки вектора ориентации сегмента d_n при статистических “искажениях” [28] в данном приближении (в первом порядке малости по углу γ_n): $(d_0 - \delta d_n)^2 = (d_n)^2 = 1$. Соотношение (3) позволяет исключить в выражении (2) продольные (относительно направления x) переменные $\{\delta d_n\}_x$ и оставляет статистически независимыми только поперечные компоненты $\{\delta d_n\}_z$ и $\{\delta d_n\}_y$. Поэтому вблизи упорядоченного состояния эффективная потенциальная энергия взаимодействия ближайших сегментов цепей в переменных $\{\delta d_n\}_\alpha$ ($\alpha = z, y$) имеет квадратичный вид

$$\begin{aligned} V_{\text{эфф}}[\{\delta d_n\}_\alpha] &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=z,y} \left\{ K_1 \sum_{|n_1-m_1|=1} [\{\delta d_n\}_\alpha - \{\delta d_m\}_\alpha]^2 + \right. \\ &\quad \left. + K_2 \sum_{|n_2-m_2|=1} \sum_{|n_3-m_3|=1} [\{\delta d_n\}_\alpha - \{\delta d_m\}_\alpha]^2 \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСКОНЕЧНО ПРОТЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Используя теорему о равнораспределении энергии по квадратичным степеням свободы [29],

можно рассчитать различные равновесные средние для величин $\langle \{\delta d_n\}_\alpha \{\delta d_m\}_\alpha \rangle$, характеризующих корреляцию между флуктуациями проекций сегментов, расположенных в двух различных узлах квазирешетки n и m . Вычисления этих средних с помощью метода нормальных координат [30] для компонент вектора δd_n приводят к формулам, сходным с результатами для флуктуаций ориентации в континуальной модели низкомолекулярных нематических монокристаллов, полученными De Gennes [31]. Так, для продольных компонент флуктуаций ориентации осей сегментов, отстоящих друг от друга на (r_1, r_2, r_3) сегментов вдоль соответствующих направлений “квазирешетки” n (рис. 1)

$$G_r^x \equiv G_{n+r, n}^x = \langle \{\delta d_n\}_x \{\delta d_{n+r}\}_x \rangle \equiv 0 \quad (5)$$

Здесь вектор $r = (r_1, r_2, r_3)$. Соотношение (5) справедливо лишь в первом порядке малости данного приближения, в котором можно пренебречь квадратичными флуктуациями ориентации сегментов вдоль оси x .

Для бесконечно протяженной системы ($N_1, N_2, N_3 \gg 1$) корреляции поперечных флуктуаций $G_{n, n+r}^{(\alpha)} = \langle \{\delta d_n\}_\alpha \{\delta d_{n+r}\}_\alpha \rangle$ ($\alpha = z, y$) в силу пространственной однородности не зависят от положения сегментов в цепях, а определяются лишь взаимным расположением сегментов в “квазирешетке” n (рис. 1), т.е. $G_{n, n+r}^{(\alpha)} \equiv G_r^{(\alpha)}$. С помощью стандартной процедуры вычислений в методе нормальных координат, используемой, например, для расчета функции Грина для кубической кристаллической решетки [30, с. 200–201] или флуктуаций ориентации в континуальной теории низкомолекулярных нематических монокристаллов [28, с. 122–124], корреляционная функция $G_r^{(\alpha)} \equiv \langle h_\alpha^2 \rangle(r_1, r_2, r_3)$ приводится к виду

$$\begin{aligned} & G^{(\alpha)}(r_1, r_2, r_3) = \\ & = \frac{3}{2b\pi^2} \iiint_{000}^{\pi\pi\pi} \frac{\cos(r_1\psi_1)\cos(r_2\psi_2)\cos(r_3\psi_3)d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{2 + \beta - \cos\psi_2 - \cos\psi_3 - \beta\cos\psi_1} \end{aligned} \quad (6)$$

В формуле (6) параметр $\beta = a/b = K_1/K_2$ характеризует анизотропию внутри- и межцепных взаимодействий.

Корреляции между ориентациями сегментов цепей в плоскости слоев с ростом “расстояния” (в числах сегментов) $r = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + (r_3^2/\beta)}$ между ними убывают по закону [28, 30]

$$G_r^{(\alpha)} \cong \gamma/2r, \quad (7)$$

где величина $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2} = (\pi \sqrt{ab})^{-1}$.

Уменьшение поперечных корреляций по закону $1/r$ установлено во всех физических системах, где силы взаимодействия короткодействующие [28], а упорядоченное состояние характеризуется выделенным направлением d_0 . Это направление в данном случае является произвольным в плоскости слоев (вырожденным).

Для сравнения следует отметить, что в трехмерной многоцепной модели из гауссовых субцепей без фиксации среднеквадратичной длины с ориентационно-деформационными взаимодействиями [32] соответствующая корреляционная функция имеет асимптотическое поведение $G(r) \sim (1/r)\exp(-r/r^*)$. Поэтому для нее соотношение (7) выполняется лишь для сравнительно малых расстояний $r < r^*$ между субцепями. Подобный результат может быть связан с тем, что на малых расстояниях в многоцепной модели гауссовых субцепей большую роль играют жесткость цепи на изгиб и локальные межцепные взаимодействия, как и в данной модели, а на больших расстояниях $r > r^*$ в силу более слабого гауссово-го потенциала происходит быстрый спад поперечных корреляций по экспоненциальному закону, как в отдельной цепи [33].

Выделенная цепь из N жестких сегментов длиной l имеет среднеквадратичные проекции вектора h на направления осей z и y

$$\langle h_z^2 \rangle(N) = \langle h_y^2 \rangle(N) \cong CN \ln N + DN, \quad (8)$$

где коэффициенты $C = 1/2\pi b$, $D = 1 - C$.

Таким образом, сравнительно медленное убывание корреляций между флуктуациями поперечных проекций сегментов (7) в рассматриваемой модели приводит к тому, что зависимость (8) от числа сегментов N в цепи отличается от гауссовой зависимости $\langle h^2 \rangle(N) \sim N$, характерной для отдельной цепи [33].

Среднеквадратичная величина проекции участка цепи, состоящего из достаточно большого числа сегментов N (с контурной длиной $L = Nl$), на направление оси x , определяемая соотношением $\langle h_x^2 \rangle (N) \equiv l^2 \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N \langle \cos \gamma_n \cos \gamma_{n'} \rangle$, вблизи состояния полного порядка в рассматриваемом приближении вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \langle h_x^2 \rangle &\equiv L^2 \left[1 - (2/N) \sum_{n=1}^N \{\delta d_n\}_x \right] \equiv \\ &\equiv L^2 [1 - \langle \gamma_n^2 \rangle] \equiv (2/3)(1 - S_0)L^2 \end{aligned} \quad (9)$$

В соотношении (9) флуктуации $\langle \gamma_n^2 \rangle \equiv 2\langle \{\delta d_n\}_x \rangle$, а параметр квадрупольного ориентационного порядка сегментов цепей определяется формулой $S_0 \equiv \frac{1}{2} [3\langle \cos^2 \theta_n \rangle - 1] \equiv \frac{1}{2} [3\langle \gamma_n^2 \rangle - 1]$ (θ_n – угол между направлением оси сегмента и нормалью к поверхности пленки, рис. 2).

С помощью метода нормальных координат, используемого в динамической теории решетки Борна–Кармана [30] в гармоническом приближении, величина S_0 приводится к виду

$$S_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{b} I_0(\beta) - 1 \right], \quad (10)$$

где параметр $\beta = a/b$, а функция $I_0(\beta)$ – трехкратный интеграл, определяемый выражением

$$I_0(\beta) = \frac{1}{\pi^3} \iiint_{0 \ 0 \ 0}^{\pi \ \pi \ \pi} \frac{d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{2 + \beta - \cos \psi_3 - \cos \psi_2 - \beta \cos \psi_1} \quad (11)$$

Формула (10) может быть представлена в эквивалентной форме

$$S_0 = \frac{1}{2} [(b_c/b) - 1] \quad (12)$$

Здесь b_c – критическое значение параметра межцепных взаимодействий (b), при котором параметр квадрупольного ориентационного порядка $S_0 = 0$, т.е. происходит переход в изотропную фазу. Из сопоставления выражений (10)–(12) следует, что при заданной жесткости цепей на изгиб

(параметре a) значение b_c определяется из решения трансцендентного уравнения

$$b_c = 3I_0(a/b_c) \quad (13)$$

Будем предполагать, что в процессе испарения растворителя при образовании полимерных пленок величина межцепных взаимодействий зависит в основном от концентрации цепей в системе. Такая ситуация наблюдается в атермических растворах жестких, взаимно непроникаемых макромолекул, т.е. в лиотропных жидких кристаллах [28]. Тогда условие критической точки (13) достигается при некоторой концентрации, при которой $b = b_c$, и в системе происходит фазовый переход второго рода из изотропного ($S_0 = 0$) в плоскоупорядоченное состояние ($-0.5 \leq S_0 < 0$ при $b > b_c$). Значению $b = \infty$ в соотношении (12) соответствует идеальная планарная упаковка ($S_0 = -0.5$).

Возможность существования нематического или “осеупорядоченного” [34] состояния в данной модели не рассматривается, хотя формально при $b_c/3 \leq b < b_c$ в выражении (12) величина $0 < S_0 \leq 1$. В этой области значений параметра b модель становится несправедливой, поскольку поперечные флуктуации ориентации сегментов будут уже значительными. В этом случае следует использовать другую модель [35], в которой наблюдается термотропный переход в нематическое или смектическое стабильное состояние, в котором может быть сформирована упаковка цепей, ортогональная к поверхности слоя.

Для гибкоцепных полимеров, когда энергетические параметры в потенциале (4) являются величинами одного и того же порядка ($K_1 \approx K_2$) [16], для трехмерных полимерных систем с изотропными взаимодействиями сегментов цепей ($\beta = 1$) критическое значение параметра межцепных взаимодействий $b_{c0} = 3C \approx 1.518$ (точка A на рис. 4), где $C = I_0(1) = 0.506$ – значение интеграла Ватсона [36].

Для достаточно жестких цепей и при относительно малых межцепных взаимодействиях отношение $\beta \gg 1$, и для интеграла (11) характерно асимптотическое поведение: $I_0(\beta) \approx 0.643/\sqrt{\beta}$. В этом случае критическое значение для параметра

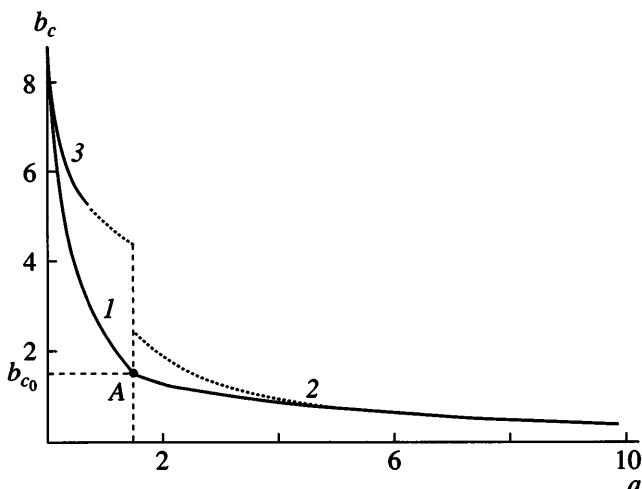


Рис. 3. Зависимости критического параметра межцепных взаимодействий b_c от жесткости цепей ($a = 2K_1/k_B T$). 1 – из численного решения точного уравнения (13) и в различных его приближениях, 2 – “жесткоцепное” ($\beta \gg 1$) и 3 – “гибкоцепное” ($\beta \ll 1$). Точка A соответствует критическому значению параметра межцепных взаимодействий $b_{c_0} \approx 1.52$ для систем с изотропными взаимодействиями ($\beta = 1$).

межцепных взаимодействий b_c определяется формулой

$$b_c \equiv 3.721/a \quad (14)$$

Большая асимптотическая точность “жесткоцепного” приближения (14) при сравнительно небольших значениях параметра $a \geq 4$ была подтверждена в данной работе численным решением уравнения (13) (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3). Из выражения (14) следует, что с увеличением жесткости цепей (a) переход в плоскоупорядоченное состояние происходит при меньших значениях параметра межцепных взаимодействий b_c (таблица, последняя колонка).

Для гибкоцепных полимеров, при больших межцепных взаимодействиях отношение $\beta \ll 1$, и для интеграла (11) справедлива другая асимптотическая формула $I_0(\beta) \approx (1/\pi)\ln(32/\beta)$. В этом случае критическое значение (13) для параметра межцепных взаимодействий b_c определяется из решения трансцендентного уравнения

$$(\pi b_c/3) - \ln b_c = \ln(32/a), \quad (15)$$

результаты численного решения которого также представлены на рис. 3 (кривая 3). В предельном

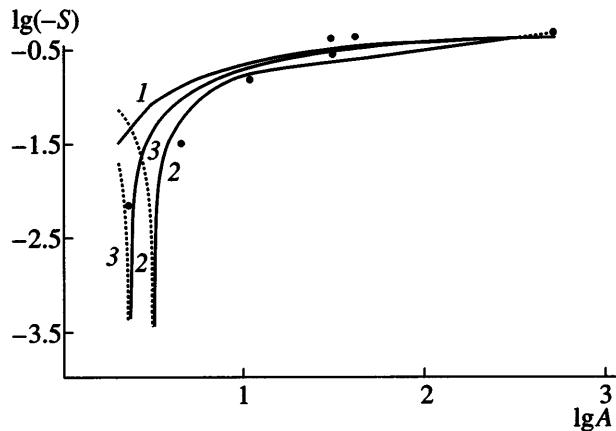


Рис. 4. Зависимость модуля параметра квадрупольного ориентационного порядка S_0 от нормированной (приведенной) длины $A = 4K_1/k_B T$ статистического сегмента Куна (в двойном логарифмическом масштабе). Точки – экспериментальные данные по спонтанному ДЛП [24] в пленках полисахаридов и теоретические расчеты при значениях параметра межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_B T = 2$ (1), 1.75 (3) и 1.5 (2). Штриховые части зависимостей 2 и 3 соответствуют областям значений A , где предложенная модель становится несправедливой.

случае свободносочлененных цепей ($a = 0$) критическое значение $b_c = \infty$, т.е. фазовый переход в плоскоупорядоченное состояние не происходит (рис. 3).

При $a > a^* = 96/\pi e \approx 11.24$ уравнение (15) вообще не имеет решений, и критический параметр b_c определяется из соотношения (14), справедливого при $\beta \geq 1$, т.е. для жестких цепей. В области значений $a < a^*$ решение уравнения (15) представляется в виде $b_c = (3/\pi)|W(-1/96\pi a)|$, где $W(x)$ – функция Ламберта [35, 37], имеющая две ветви $W(1, x)$ и $W(2, x)$. В точке ветвления ($a = a^*$) решение уравнение (15) $b_c^* = 3/\pi = 0.96$.

При значениях $a < a^*$ уравнение (15) имеет два корня b_{c_1} и b_{c_2} , причем $b_{c_2} < b_{c_1}$. Решение b_{c_2} (на ветви $W(2, x)$) соответствует области значений $\beta = a/b \geq 1$, в которой “гибкоцепное” приближение (15) уже нельзя использовать. Кроме того, значение b_{c_2} монотонно увеличивается с повышением жесткости цепей (параметра a) и поэтому не имеет физического смысла.

Второе решение b_{c_1} (на ветви $W(1, x)$) уравнения (15) можно рассматривать как точку потери

устойчивости изотропной фазы для гибкоцепных полимеров только лишь при значениях параметра жесткости цепей $a < a^{**} = (3/\pi)\ln 32 \approx 3.31$, когда справедливо “гибкоцепное” приближение ($\beta = a/b \leq 1$). Значение b_{c_1} монотонно уменьшается с ростом параметра a , как для других приближений (рис. 3).

Зависимость модуля параметра квадрупольного ориентационного порядка S_0 от нормированной (приведенной) длины статистического сегмента Куна $A = 4K_1/k_B T$ (в числах повторяющихся единиц цепи) показана на рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе. Различные полисахариды в рассматриваемой модели описываются разными значениями параметра локальных межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_B T$, соответствующими значениям параметра жесткости цепи A и параметра порядка S_0 (таблица, вторая-четвертая и седьмая колонки). Однако, как видно из рис. 4, наиболее удовлетворительно описывает экспериментальные данные [23, 24] теоретическая зависимость $S_0(A)$, рассчитанная по формуле (10), при одинаковом значении параметра межцепных взаимодействий $b = 1.75$ для разных полисахаридных структур. Таким образом, с одной стороны, вариации в способе объединения моносахаридов в полимерную цепь и различные ориентации гидроксильных групп моносахаров приводят к образованию цепей с существенно различными равновесными характеристиками. С другой стороны, межцепные взаимодействия в рассматриваемом ряду полисахаридов можно описать в рамках данной модели одним и тем же значением параметра b .

Для цепей с большой жесткостью ($A \gg 1$) параметр квадрупольного порядка $S_0 \rightarrow -0.50$ (рис. 4), что полностью соответствует плоским конформациям цепей, как и в модели планарных цепей [17–19].

КОНЕЧНЫЕ СЛОИ ПОЛИСАХАРИДОВ

При расчете параметра квадрупольного ориентационного порядка для системы (рис. 1), состоящей из конечного числа N_3 протяженных слоев ($N_1, N_2 \gg 1$) в методе нормальных координат [30] интегрирование в формуле (11) по компонен-

те Ψ_3 в поперечном к слоям направлении 3 следует заменить суммированием

$$S = \frac{3}{2b\pi^2 N_3} \times \sum_{n=0}^{\infty} \iint_{\Psi_{3,n}} \frac{d\Psi_1 d\Psi_2}{2 + \beta - \cos \Psi_{3,n} - \cos \Psi_2 - \beta \cos \Psi_1} - \frac{1}{2} \quad (16)$$

Значения компонент $\Psi_{3,n}$ волнового вектора в сумме (16) для конечной системы (где индекс $n = 1, 2, \dots, N_3$) зависят от типа граничных условий, налагаемых для флюктуаций поперечных проекций $\{\delta d_n\}_\alpha$ сегментов цепей ($\alpha = z, y$), находящихся в крайних плоскостях слоя ($n = 0$ и $n = N_3 + 1$).

1. Периодические условия ($\{\delta d_{n_1, n_2, 0}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1, n_2, N_3}\}_\alpha$): $\Psi_{3,n} = 2\pi(n-1)/N_3$.

2. Свободные условия ($\{\delta d_{n_1, n_2, 1}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1, n_2, 0}\}_\alpha$, $\{\delta d_{n_1, n_2, N_3+1}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1, n_2, N_3}\}_\alpha$): $\Psi_{3,n} = \pi(n-1)/N_3$.

3. Фиксированные условия ($\{\delta d_{n_1, n_2, 0}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1, n_2, N_3+1}\}_\alpha = 0$): $\Psi_{3,n} = \pi n/(N_3 + 1)$.

4. Полусвободные условия ($\{\delta d_{n_1, n_2, 0}\}_\alpha = 0$, $\{\delta d_{n_1, n_2, N_3+1}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1, n_2, N_3}\}_\alpha$): $\Psi_{3,n} = \pi(2n + 1)/(2N_3 + 1)$.

Расчеты показали, что параметр квадрупольного ориентационного порядка S с ростом числа слоев N_3 увеличивается для фиксированных и полусвободных граничных условий и, наоборот, уменьшается для периодических или свободных граничных условий (рис. 5). Однако независимо от типа граничных условий при росте N_3 величина S стремится к одному и тому же предельному значению S_0 , определяемому формулой (10).

В теории метода наклонного поляризованного луча, основанного на измерении ДЛП [20–25], коэффициент B поверхностного ДЛП задается соотношением

$$B = -(\pi N_A \rho / n^3 \lambda) [(n^2 + 2)/3]^2 \times \times [(a_{||} - a_{\perp})/M_0] S_0 H_0 (1 - e^{-H/H_0}), \quad (17)$$

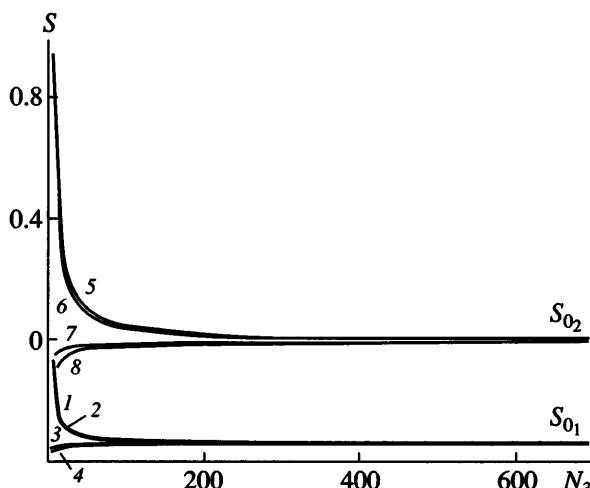


Рис. 5. Зависимости параметра квадрупольного ориентационного порядка S от числа слоев N_3 для хитозана (1–4) и декстрана (5–8) при свободных (1, 5), периодических (2, 6), фиксированных (3, 7) и полусвободных (4, 8) граничных условиях. S_{01} и S_{02} – соответствующие значения параметра порядка в области насыщения. Параметр межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_B T = 1.75$.

где N_A – число Авогадро, n – показатель преломления полимера, λ – длина волны света, $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ – разность главных оптических поляризуемостей мономерного звена, M_0 – его молекулярная масса, ρ – плотность полимера, H – толщина пленки, H_0 – суммарная эффективная толщина оптически анизотропных поверхностных слоев пленки, характеризующая расстояние от поверхности пленки, на котором параметр ориентационного порядка уменьшается в e раз по сравнению с S_0 (таблица, шестая колонка).

В экспериментах по исследованию спонтанного ДЛП методом наклонного поляризованного луча [23, 24] коэффициент двойного лучепреломления B с увеличением толщины пленки H вначале линейно возрастает, а затем стремится к предельному значению B_0 (рис. 6). Поэтому в соответствии с формулой (17) в работах [22–24] экспериментальные зависимости $B(H)$ экстраполировали соотношением

$$B(H) = B_0[1 - \exp(-H/H_0)] = -cS_0[1 - \exp(-H/H_0)] \quad (18)$$

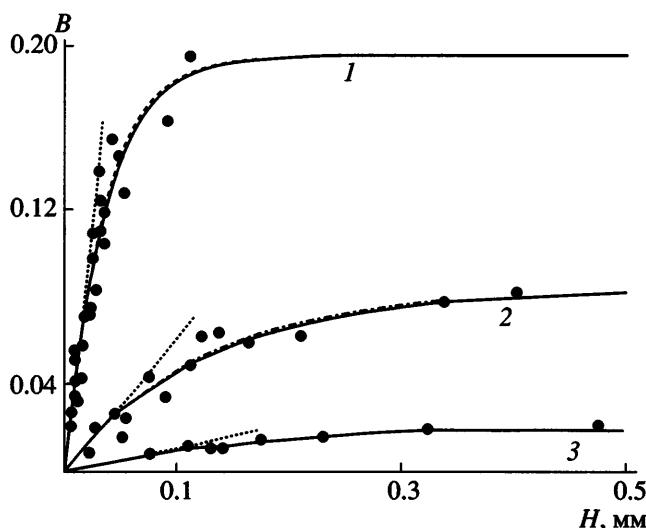


Рис. 6. Зависимости коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B от толщины H для хитозановых (1), карбоксиметилхитиновых (2) и декстранных (3) пленок. Сплошные линии – результаты теоретического расчета при $d = 10$ нм, штриховые – начальный наклон (dB/dH) зависимостей $B(H)$, штрихпунктирные – экстраполяция законом $B = B_0[1 - \exp(-H/H_0)]$ результатов экспериментов (точки) по измерению спонтанного ДЛП [24].

Здесь $c = B_0/(-S_0)$ – подгоночный параметр, который определялся из экспериментальных данных (таблица, четвертая, пятая и восьмая колонки).

В связи с этим для количественного сопоставления с экспериментальными зависимостями $B(H)$ для расчета теоретических зависимостей коэффициента спонтанного ДЛП от числа слоев N_3 в предложенной в настоящей работе модели были выбраны свободные граничные условия и использована соответствующая формула

$$B(N_3) = -cS(N_3), \quad (19)$$

где подгоночный коэффициент $c = B_0/(-S_0)$ имеет тот же смысл, что и в полуэмпирической формуле (18). Зависимости $S(N_3)$ рассчитаны по формуле (16) при уже определенном выше значении параметра межцепного взаимодействия $b = 2K_2/k_B T = 1.75$ (рис. 4) при условии, что $N_3 = H/d$ (d – толщина одного монослоя). Как видно из рис. 6, теоретическая зависимость $B(H)$ наилучшим образом описывает экспериментальные данные для коэффициента спонтанного ДЛП для пленок хитозана, карбоксиметилхитина и декстрана при значении толщины одного монослоя $d = 10$ нм.

Это значение позволяет оценить число слоев $N_0 = H_0/d$, соответствующих эффективной толщине H_0 анизотропных поверхностных слоев (таблица, шестая и девятая колонки).

Определим границы использования модели для описания ориентационного порядка в гибкоцепных полимерах, в которых эффекты самоорганизации меньше выражены, чем в жесткоцепных полимерах. Так как в выражении (12) параметр ориентационного порядка $S_0 \leq 1$, параметр межцепного взаимодействия $b \geq b_c$. В рамках обсуждаемой модели для самого гибкоцепного полимера из рассматриваемого ряда полисахаридов (декстрана) выполняется соотношение $b_c = 1.57 < b = 1.75$ (таблица, последняя колонка). Следовательно, использованная модель применима для всех сравниваемых структур. Если бы значение параметра межцепного взаимодействия оказалось несколько меньше (например, оказалось бы, что $b = 1.50$), то расчетная зависимость $S_0(A)$ уже не смогла бы объяснить экспериментальное значение S_0 для декстрана (ср. штриховые части кривых 2 и 3 на рис. 4).

Таким образом, предложенная в данной работе модель адекватно описывает экспериментальные данные, полученные из исследования спонтанного ДЛП методом наклонного поляризованного луча, и согласуется с предсказаниями феноменологической теории слоев, используемой для интерпретации величин спонтанного ДЛП [22–25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / Ed. by Sanchez I.C., Fitzpatrick L.E. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films / Ed. by Karim A., Kumar S. Singapore: Word Scientific, 2000.
3. Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999.
4. Mischler C., Baschnagel J., Dasgupta S., Binder K. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 467.
5. Saulnier F., Raphael E., de Gennes P.-G. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 061607.
6. Chen N., Maeda N., Tirrell M., Israelachvili J. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 8. P. 3491.
7. Magonov S., Yerina N., Ungar G., Reneker D., Ivanov D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 6. P. 5637.
8. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
9. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
10. Шалыганова Ю.Э., Кербер М.Л., Чалых А.Е. // Тез. докл. IV Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Казанский гос. ун-т, 1997. Т. 1. С. 21.
11. Баклагина Ю.Г., Милевская И.С., Ефанова Н.В., Сидорович А.В., Зубков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
12. Зубков В.А., Милевская И.С., Баклагина Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1543.
13. Kolynsky A., Skolnick J., Yaris R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.
14. Luckhurst G., Simpson P., Zannoni C. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 3. P. 313.
15. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Люлин А.В., Неллов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 810.
16. Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1476.
17. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
18. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2561.
19. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1455.
20. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
21. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
22. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
23. Pavlov G.M., Grishchenko A.E. // Biotechnology Genetic Eng. Rev. 1999. V. 16. P. 347.
24. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
25. Павлов Г.М., Грищенко А.Е., Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Иваницкий В.В. // Биофизика. 1999. Т. 44. № 2. С. 251.
26. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 822.

27. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.
28. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
29. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
30. Марадудин А., Монтрол Э., Вейсс Д. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.
31. De Gennes P.G. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York: Acad. Press, 1982. P. 115.
32. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
33. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
34. Медведев Г.А., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 715.
35. Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 891.
36. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
37. Jeffrey D.J., Knuth D.E. // Adv. Computational Mathematics. 1996. V. 5. P. 329.

Molecular Orientation Ordering in Surface Layers of Polymer Films

A. V. Maksimov^a and G. M. Pavlov^b

^aCherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, Vologda oblast, 162600 Russia

^bFock Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ulyanovskaya ul.1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia
e-mail: a_v_maximov@mail.ru)@,

Abstract—The spontaneous ordering of fragments of chain molecules near the surface in polymer films is described in terms of the multichain model that allows for local intra- and interchain orientational interactions of chain segments and for transverse fluctuation of their orientation in the approximation of strong planar-orientation order in the layers. Chain packing in the plane-ordered state is impossible unless the interchain interaction parameter has a value of $b = 2K_2/k_H T > b_c$. The value of b_c decreases with a growth in chain rigidity (parameter $a = 2K_1/k_H T$). The calculated dependence of the limiting values of the quadrupole orientation order S_0 on the length of the Kuhn statistical segment $A = 2a$ describes reasonably well the experimental data obtained in a study of polymer-homologue (polysaccharide) films by means of grazing-incidence polarized-beam technique at an interchain interaction parameter of $b = 1.75$. The monolayer thickness ($d \approx 10$ nm) in films of some polysaccharides was calculated from the fit of the theoretical to the experimental dependences of the orientational order parameter and the birefringence on the number of layers.