

На правах рукописи

**Максимов
Андрей Владимирович**

**ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОРИЕНТАЦИОННЫМ ПОРЯДКОМ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Череповецкий государственный университет”

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук А. А. Даринский,
доктор физико-математических наук, профессор А. М.Скворцов,
доктор физико-математических наук, профессор С. В.Ульянов.

Ведущая организация:

Тверской государственный университет.

Защита состоится «28» октября 2010 г. в “10” часов на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 при Учреждении Российской академии наук Института высокомолекулярных соединений РАН по адресу: 199004, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, Большой пр., д.31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института высокомолекулярных соединений РАН

Автореферат диссертации разослан “ _____ ” 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

Долотова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Физико-химические свойства полимерных материалов, определяющие их практическое применение в современных областях техники, медицины и биотехнологии в значительной степени зависят от внутримолекулярного порядка и подвижности макромолекул. В последнее время в физической химии и технологии полимеров, биофизике проявляется большой интерес к изучению равновесных и динамических свойств упорядоченных полимерных структур с ориентационным порядком (наличие направления предпочтительного упорядочения осей цепей (директора в ЖК). Примерами таких структур являются домены, слои и др., которые могут образоваться в боковых или основных цепях в растворах или расплавах гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, в ориентированных прослойках аморфно-кристаллических полимеров, в линейных и сетчатых полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, в биополимерах (β -слоях), в моно- и полислоенных полимерных пленках. Для этих структур характерен ориентационный порядок, приводящий к анизотропии их различных равновесных и динамических свойств. Одним из важных классов полимерных материалов являются полимеры с так называемым дипольным типом ориентационного порядка, обладающие сегнетоэлектрическими или сегнетоэластическими свойствами. Они могут использоваться при создании устройств для обработки акустоэлектронных и других сигналов.

Переход полимерных систем в состояние с ориентационным порядком может происходить, как спонтанно вследствие изменения температуры или концентрации, так и под действием ориентирующих эффектов подложек или внешних электрических/магнитных полей, механических усилий при ориентационной кристаллизации, в гидродинамических и др. процессах.

Научный интерес к упорядоченным полимерным системам связан с актуальной проблемой изучения конформационных и релаксационных свойств цепей в зависимости от степени внутри- и межцепного ориентационного порядка, размеров системы и др. факторов. Существует большое число экспериментальных методов исследования равновесных и динамических свойств ориентированных полимерных систем: ЯМР, ЭПР, поляризованная люминесценция (ПЛ),

диэлектрическая релаксация (ДР) и др. Результаты изучения с помощью этих методов показывают, что образование полимерных структур с различными типами внутри- и межцепного ориентационного порядка приводит к изменению, как конформационных, так и релаксационных свойств цепей по сравнению с изотропным состоянием. Таким образом, упорядоченность и подвижность цепей могут быть чувствительными индикаторами их структурного состояния, поэтому экспериментальное исследование сложных полимерных систем позволяет разделить вклады в их различные свойства от областей с различной упорядоченностью, например, от аморфной и ЖК фаз (работы Папкова, Литвинова, Волчека, Егорова и др.). Для объяснения целого ряда экспериментальных закономерностей, полученных при изучении вышеупомянутыми методами внутри- и межмолекулярного порядка и подвижности макромолекул, является актуальной разработка теории равновесных и динамических свойств полимерных систем с ориентационным порядком.

К настоящему времени детально развиты статистические теории спонтанного упорядочения в ЖК полимерах с разными механизмами гибкости в работах Онзагера, Флори, Хохлова, Готлиба, Бирштейн и др. Теория неравновесных свойств частично упорядоченных систем с сегментальной подвижностью еще недостаточно разработана, и поэтому ее развитие представляется также актуальным. Основная проблема теорий, описывающих поведение цепей в таких полимерных системах, заключается в необходимости корректного учета межмолекулярных взаимодействий, в особенности, ориентационного типа. Для изучения этой проблемы необходимы специальные динамические модели, в которых, с одной стороны, выделялись бы отдельные полимерные цепи с жесткостью на изгиб (в отличие, например, от моделей сеток), а с другой стороны, учитывались бы локальные межцепные взаимодействия дипольного типа (в отличие от теорий полимерных ЖК систем с квадрупольными взаимодействиями, разработанных в основном в приближении среднего поля).

Цель работы: развитие теории равновесных и релаксационных свойств цепей в полимерных структурах с ориентационным порядком.

Достижение данной цели было обеспечено решением следующих **основных задач:**

1. Разработка многоцепных моделей двумерных(2d) и трехмерных(3d) полимерных структур с различными типами ориентационного порядка и кинетических единиц цепей, позволяющих исследовать взаимосвязь между параметрами жесткости цепей на изгиб, локальных межцепных ориентационных взаимодействий и, соответственно, характеристиками ближнего и дальнего порядка, среднеквадратичными размерами цепей, с одной стороны, и их релаксационными свойствами, с другой стороны.

2. Проведение анализа условий переходов из изотропного в ориентационно упорядоченное состояние в полимерных структурах с различными типами порядка (нематическим и др.) на основе предложенных моделей, установление типа и характеристик этих переходов.

3. Расчет параметров ближнего и дальнего ориентационного порядка, среднеквадратичных размеров цепей, установление закономерностей убывания внутри- и межцепных корреляций ориентаций кинетических единиц цепей в зависимости от их жесткости на изгиб и величины межцепных взаимодействий.

4. Вывод уравнений движения, расчет и анализ спектров времен релаксации для разных типов кинетических единиц и масштабов движений цепей в полимерных структурах в зависимости от жесткости цепей на изгиб и величины межцепных ориентационных взаимодействий.

5. Изучение анизотропии среднеквадратичных размеров цепей и времен релаксации для движений цепей разных масштабов, возникающей из-за их ориентационного упорядочения по сравнению с равновесными и релаксационными свойствами отдельной цепи с заданной жесткостью на изгиб в изотропной среде с той же локальной вязкостью, как и в многоцепных системах.

6. Анализ зависимостей равновесных и динамических свойств цепей в конечных структурах (доменах, слоях и др.) от их размеров (длины и числа цепей), параметров жесткости цепей на изгиб и межцепных взаимодействий.

7. Интерпретация с помощью рассчитанных зависимостей параметров порядка, времен локальных движений цепей и др. величин от их длины, температуры имеющихся экспериментальных данных, полученных разными методами при изучении закономерностей внутри- и межмолекулярного ориентационного упорядочения и подвижности макромолекул в различных полимерных системах.

Тематика работы связана с исследованиями, проведенными на кафедре физики Череповецкого государственного университета в рамках совместных договоров с Учреждением Российской академии наук Институтом высокомолекулярных соединений РАН по темам “Мезофаза” (1993 – 95 г.г.), “Разработка статистических и динамических моделей упорядоченных полимерных систем” (1996 – 98 г.г.), “Теоретическое изучение статистических и релаксационных свойств ориентационно упорядоченных полимерных систем” (1999 – 2001 г.г.), “Разработка многоцепных и среднеполевых методов изучения ориентационного порядка, фазовых переходов и подвижности в полимерных системах” (2002 – 2005 г.г.).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Международной Соросовской программы образования, Федеральной целевой программы развития образования “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 г.г.”.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней

1. Разработана новая молекулярная теория равновесных и релаксационных свойств цепей в частично упорядоченных полимерных системах с различными типами ориентационного порядка и кинетических единиц цепей. Эта теория позволяет установить взаимосвязь между параметрами жесткости цепей на изгиб, локальных межцепных ориентационных взаимодействий и, соответственно, характеристиками ближнего и дальнего порядка, среднеквадратичными размерами цепей, с одной стороны, и их релаксационными свойствами, с другой стороны.

2. Установлено, что с помощью данной теории могут быть изучены переходы из изотропного в ориентационно упорядоченное состояние, как в полимерных сегнетоэлектриках, так и в ЖК полимерах с квадрупольным дипольным типом упорядочения, и определены зависимости параметров этих переходов (критической температуры, параметров порядка) от жесткости цепей на изгиб и величины анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий.

3. Обнаружено, что с понижением температуры происходит рост внутри- и межцепных корреляций ориентаций сегментов цепей, параметров ближнего и дальнего порядка, среднеквадратичных размеров цепей, что приводит к увеличению (в 2d- системах) или уменьшению (в 3d- системах) соответ-

вующих времен релаксации для крупномасштабных движений цепей. Результаты теории применимы для объяснения экспериментальных данных по изучению упорядоченности в полимерных структурах различных размеров (доменах, слоях и др.), находящихся в растворах, расплавах, сшитых и гребнеобразных ЖК полимерах, полученных методами ЯМР и молекулярной динамики, а также температурных зависимостей параметра дипольного порядка в полимерных сегнетоэлектриках.

4. Впервые получены уравнения движения и спектры времен релаксации для ориентационных движений цепей различных масштабов, учитывающие наличие жесткости их на изгиб и локальных межцепных взаимодействий. Установлено, что в $3d$ -системах вследствие существования дальнего порядка возникает анизотропия размеров цепей, времен их поступательных и ориентационных движений относительно оси порядка, которая увеличивается с ростом упорядоченности и масштаба движений цепей.

5. Разработана молекулярная теория упорядочения для описания экспериментальных данных, полученных различными оптическими методами (рассеяния света и двойного лучепреломления (ДЛП)) в моно- и полислоистых полимерных пленках. На примерах нескольких рядов различных полимергомологов обнаружены определенные взаимосвязи между параметром дальнего порядка и длиной сегмента Куна, коэффициентом ДЛП и толщиной поверхностных слоев пленок.

6. Впервые рассчитаны для доменов, слоев и пленок характерные времена релаксации корреляционных функций параметров дипольного и квадрупольного порядка в зависимости от величины анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий, местоположения сегментов в цепях и размеров системы (длины и числа цепей). Упорядоченность цепей приводит к увеличению характерных времен релаксации (в $2d$ -системах) или, наоборот, к их уменьшению (в $3d$ -системах). На основе нового модельного подхода дана интерпретация экспериментальных данных, полученных при изучении методами ДЛ и ПЛ локальной подвижности цепей в разбавленных растворах гомологического ряда гребнеобразных полимеров и двумерных полимерных сеток методом молекулярной динамики.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанная теория позволяет исследовать закономерности внутримолекулярного порядка и подвижности макромолекул в частично упорядоченных полимерных структурах, которые в значительной степени определяют физико-химические свойства полимерных материалов, важные для их практического применения в современных областях техники, медицины и биотехнологии. Решенные в диссертации задачи и установленные закономерности могут быть использованы при интерпретации данных, полученных экспериментальными методами.

Некоторые результаты работы внедрены в учебный процесс Череповецкого государственного университета: используются в спецкурсах “Физика упорядоченных систем” и “Физика макромолекул” для студентов и магистров-физиков.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанные двумерные и трехмерные динамические многоцепные модели достаточно больших и малых различных полимерных структур (доменов, слоев и пленок) с различными типами кинетических единиц цепей позволяют изучать равновесные и динамические свойства цепей в зависимости от их жесткости на изгиб и величины межцепных ориентационных взаимодействий.
2. Предложенные модели позволяют установить и исследовать различные типы переходов из изотропного в ориентационно упорядоченное состояние в достаточно больших полимерных структурах в зависимости от их размерности, определить зависимости параметров этих переходов от жесткости цепей на изгиб, анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий.
3. С помощью полученных динамических уравнений для полимерных систем с различными типами порядка можно рассчитать спектры времен релаксации для ориентационных движений цепей разных масштабов и установить анизотропию их релаксационных свойств для движений цепей различной симметрии (поперечных и продольных).
4. Теория позволяет определить зависимости равновесных и временных корреляционных функций параметров дипольного и квадрупольного параметра порядка от типа и степени упорядоченности в полимерных структурах. Параметры ближнего и дальнего ориентационного порядка, внутри- и межцепные корреляции ориентаций сегментов цепей, времена их локальных движений в

конечных полимерных структурах (доменах, слоях и пленках) зависят от типа граничных условий, анизотропии внутри- и межцепных ориентационных взаимодействий, а также от их размеров (длины и числа цепей).

5. На основе разработанной теории предложена интерпретация результатов экспериментальных исследований и данных компьютерного моделирования внутри- и межмолекулярного порядка, подвижности цепей, определенных методами ЯМР, ДЛП, поляризованной люминесценции, диэлектрической релаксации и молекулярной динамики, полученных для различных полимерных систем: сетчатых, сегнетоэлектрических, гребнеобразных ЖК и др. полимеров.

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов основана на использовании надежно обоснованных методов статистической физики низкомолекулярных систем, обобщенных для описания анизотропных полимерных структур с ориентационным порядком, включая ЖК полимеры. Основные выводы разработанной теории находятся в хорошем качественном и количественном соответствии с соответствующими данными, полученными экспериментальными методами для различных полимерных структур, а также согласуются с расчетами других авторов для предельных случаев (отдельных цепей и др.).

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на следующих российских и международных конференциях, симпозиумах и конгрессах: “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems” (С.-Петербург, 1994, 1996, 1999, 2005, 2008), Международном ЖК-симпозиуме “Явления на поверхности” (С.-Петербург, 1995), Международной конференции “Фундаментальные проблемы науки о полимерах” (Москва, 1997), Всероссийских конференциях “Структура и динамика молекулярных систем” (Йошкар-Ола, 1997–2001, 2003), Международном симпозиуме “New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation” (С.-Петербург, 1997), 2-ой Международной конференции по химии высокоорганизованных полимерных веществ и научным основам нанотехнологии (С.-Петербург, 1998), 5-ой Европейской конференции по реологии “Progress and Trends in Rheology V” (Словения, Портороз, 1998), IV-ом российском симпозиуме “Жидкокристаллические полимеры” (Москва, 1999), XII-ой Зимней школе по механике сплошных сред (Пермь, 1999), Международных конференциях по

промышленной реологии “ICER” (Польша, Зелена Гора, 1999, 2003), Европейской конференции “Molecular Orientation in Polymers: Generation, Characterization, Application” (Германия, Потсдам, 1999), Международном конгрессе “IUPAC Macro” (Польша, Варшава, 2000), Международной конференции “Synergetic of Macromolecular Hierarchic Structures”, (Tashkent, 2000), 4-ой Международной конференции по реологии (Шанхай, 2005), Всероссийских Каргинских конференциях “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва, 2007, 2010), Международных конференциях по нанотехнологии “Nanotech Insight” (Лусхор, 2007; Барселона, 2009), Европейском полимерном конгрессе (Словения, Портороз, 2007), 11-ой Международной конференции “Физика диэлектриков”, 18-ой Все-российской конференции по физике сегнетоэлектриков ВКС-18 (С.-Петербург, 2008), 6-ом Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (Воронеж, 2009).

Личный вклад автора состоял в выборе направления исследования, постановке конкретных задач, разработке методов получения и решения уравнений движения, алгоритмов расчета всех аналитических зависимостей, анализе полученных результатов и их интерпретации при сопоставлении с экспериментальными данными, формулировке выводов и их обобщении.

Публикации. Материалы диссертации отражены в 121 публикации, из них 58 статей и 63 тезиса докладов на российских и международных конференциях, симпозиумах и конгрессах. В опубликованных печатных работах по теме диссертации автору принадлежит основной вклад. Основной список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографического списка (182 наименования). Полный объем работы составляет 290 страниц, 72 рисунка и 5 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты научная новизна, практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту. Введение содержит краткий обзор современных теоретических и экспериментальных методов, применяемых для изучения равновесных, критических и динамических свойств цепей в частично упорядоченных низкомолекулярных и полимерных системах с ориентационными взаимодействиями, в т.ч. ЖК-типа.

ГЛАВА 1. Теории ориентационного порядка, фазовых переходов и релаксационных процессов в упорядоченных полимерных системах (обзор)

Проведен аналитический обзор непосредственно связанных с тематикой диссертации теорий ориентационного порядка и релаксационных процессов, как в отдельной цепи, так и в полимерных системах с различными типами порядка, а также результатов, полученных с помощью методов компьютерного моделирования, применяющихся для изучения равновесных, критических и динамических свойств цепей в этих системах. Особенно выделены теории упорядочения систем с квадрупольными взаимодействиями, включая ЖК полимеры, в которых потенциал взаимодействия частиц (мезогрупп цепей) пропорционален квадрату косинуса угла ориентации относительно направления внешнего или среднего молекулярного поля.

Известно, что в низкомолекулярных соединениях при определенных условиях (большой концентрации или низких температурах) вклад взаимодействий дипольного типа может быть более существенным по сравнению с эффектами квадрупольных взаимодействий. В этих системах дальний порядок обусловлен взаимодействиями сильно выраженных магнитных или дипольных моментов молекул, и поэтому возможно ориентационное упорядочение, как в обычных ЖК.

Рассмотрены также многочастичные модели и приближения среднего поля (Ланжевена, Вейсса), используемые для описания ориентационного порядка в низкомолекулярных системах (сегнетоэлектриках, ферромагнетиках) с дипольным типом потенциала, пропорционального косинусу угла взаимной ориентации частиц или угла их ориентации относительно внешнего поля.

Существуют полимерные системы, где также проявляются вклады, как квадрупольных, так и дипольных взаимодействий, например, в нематических и смектических фазах сегнетоэлектриков и ЖК-эластомеров. Сходные черты фазовых переходов и равновесных свойств, обнаруженные экспериментальными методами для низкомолекулярных ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, с одной стороны, и использование статистик ферромагнитных моделей (Изинга, Глаубера) в теоретических работах Волькенштейна, Готлиба, де Жена и др. для описания конформационных свойств отдельных макромолекул, с дру-

гой стороны, позволяют предположить, что и для исследования равновесных и динамических свойств полужестких цепей, находящихся в многоцепных полимерных системах с дипольным или квадрупольным типом ориентационного порядка, в том числе и ЖК полимерах, в данной работе можно использовать соответствующие статистические модели (Вакса–Ларкина, Гейзенберга и др.) и различные для них приближения (низко- и высокотемпературное и др.).

ГЛАВА 2. Ориентационный порядок, фазовые переходы и релаксация цепей в двумерных полимерных системах с локальными межцепными взаимодействиями (цепи из жестких кинетических единиц)

Специальное исследование двумерных ($2d$) многоцепных моделей проведено по следующим причинам. Во-первых, существуют классы полимерных систем (тонкие пленки, мембраны, отдельные макромолекулы в гребнеобразных полимерных системах, слои в поверхностных структурах и др.), для описания порядка и подвижности в которых можно использовать $2d$ -модели. В последнее время изучение подобных систем имеет не только теоретическое, но и практическое значение, связанное с их уникальными физико-техническими характеристиками. Во-вторых, известно, что равновесные свойства и фазовые переходы в $2d$ -системах независимо от типа взаимодействий существенно отличаются от свойств и переходов в соответствующих $3d$ -системах. В-третьих, $2d$ -модели допускают более строгое математическое описание, чем их $3d$ -аналоги. Поэтому разработанные для них статистические и динамические методы предоставляют возможность применить их в обобщенном варианте в данной работе для более сложных моделей полимерных $3d$ -систем с локальными межцепными взаимодействиями, в которых возможен дальний порядок (Главы 3 и 4).

Для изучения равновесных и динамических свойств цепей в полимерных $2d$ -системах использована решеточная модель (рис. 1а), в которой структурным элементом цепи является ее жесткая кинетическая единица (например, мономерное звено и др.) длиной $l \leq A$, где A – длина сегмента Куна. Эта единица может произвольно ориентироваться подобно ротатору в модели Вакса – Ларкина, используемой в теории сегнетоэлектриков. Полная энергия внутри- и межцепных взаимодействий цепей представляется в виде потенциала дипольного типа

$$H = -K_1 \sum_n \cos(\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1-1, n_2}) - K_2 \sum_n \cos(\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1, n_2-1}), \quad (1)$$

где угол φ_{n_1, n_2} характеризует ориентацию n_1 -ой единицы в n_2 -ой цепи относительно выделенного в плоскости "решетки" (n_1, n_2) направления (оси координаты др.), $n_1 = 1, \dots, N_1$; $n_2 = 1, \dots, N_2$ (N_2 – число цепей, состоящих из N_1 жестких единиц). В выражении (1) учитываются взаимодействия только ближайших по решетке соседних единиц цепей. Энергетическая константа K_1 вдоль продольного направления решетки n_1 описывает внутрицепные взаимодействия и характеризует жесткость цепей на изгиб, а соответствующая (в поперечном направлении n_2) константа K_2 – ориентационные взаимодействия между цепями, находящимися в сильно вытянутых конформациях (рис. 1а). При расчете и анализе свойств моделей удобно использовать безразмерные величины $a = K_1/k_B T$, $b = K_2/k_B T$, где T – абсолютная температура, а k_B – постоянная Больцмана. Величина параметра жесткости цепей на изгиб a определяется из условия совпадения среднеквадратичной и контурной длины цепи с сегментом Куна длиной A с соответствующими величинами для модельной цепи, состоящей из жестких единиц длиной l [1]: $a \equiv 1/2 \ln[(v_0+1)/(v_0-1)]$, где $v_0 = Al$ – число жестких единиц в сегменте Куна ($v_0 \geq 1$). Значения параметра межцепных взаимодействий b для конкретных полимерных систем будут определены из сравнения рассчитанных и соответствующих экспериментальных зависимостей (Главы 3–6). Предварительные оценки, проведенные автором, показали, что для гибкоцепных полимеров эти параметры одного порядка: $a \sim b \leq 5$, а для жесткоцепных полимеров они могут отличаться друг от друга на два порядка.

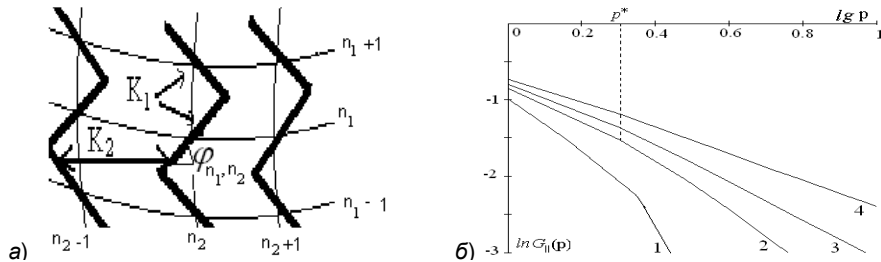


Рис. 1. а – решеточная 2d- модель системы цепей из жестких кинетических единиц; б – зависимости (в двойном логарифмическом масштабе) внутрицепной ориентационной корреляционной функции $G_{\parallel}(p)$ от "расстояния" p (в числах единиц) между элементами цепи с заданной жесткостью на изгиб ($a = K_1/k_B T = 1$) и различной анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\epsilon = b/a = 0(1), 0.05(2), 0.1(3), 0.2(4)$.

При сравнительно больших взаимодействиях или низких температурах ($a, b \geq 1$) для расчета равновесных и динамических свойств цепей в 2d-системах для потенциала (1) использовано низкотемпературное приближение

$$H^* = \frac{1}{2} K_1 \sum_n (\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1-1, n_2})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_n (\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1, n_2-1})^2, \quad (2)$$

В приближении (2) внутрицепная корреляционная функция $G_{\parallel}(p) = \langle \cos(\varphi_{n_1+p, n_2} - \varphi_{n_1, n_2}) \rangle$ при достаточно малых расстояниях ($p < p^*$) между единицами цепи убывает по экспоненциальному закону, как в изолированной цепи [1], а на больших расстояниях ($p > p^*$) – по степенному закону (рис. 1б)

$$G_{\parallel}(p) \approx (p^*/p)^{\gamma}, \quad (\gamma = 1/2\pi\sqrt{ab}), \quad (3)$$

Величина $p^* = (1/\pi)\sqrt{a/b}$ характеризует пространственный масштаб убывания функции $G_{\parallel}(p)$ вдоль цепи. Для среднеквадратичных размеров длинного участка цепи из N единиц найдено несколько типов зависимостей $\langle h^2_N \rangle$ от N при различных значениях параметра γ (от закона $\langle h^2_N \rangle \sim N^2$ при $\gamma = 0$ до $\langle h^2_N \rangle \sim N$ при $\gamma \geq 2$ в изотропном состоянии, рис. 2а).

Параметр ближнего межцепного порядка $\mu_2 \equiv \lim_{N_1, N_2 \rightarrow \infty} (1/N_1 \cdot N_2) \sum_n \cos(\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1, n_2-1})$ увеличивается с ростом жесткости цепей на изгиб и величины межцепных ориентационных взаимодействий (рис. 2б). В достаточно большой многоцепной 2d- системе параметры дальнего дипольного и квадрупольного ориентационного порядка соответственно $\mu \equiv \lim_{N_1, N_2 \rightarrow \infty} (1/N_1 \cdot N_2) \sum_n \cos \varphi_{n_1, n_2}$ и $S \equiv \lim_{N_1, N_2 \rightarrow \infty} (1/N_1 \cdot N_2) \sum_n \cos 2\varphi_{n_1, n_2} = \mu^4$

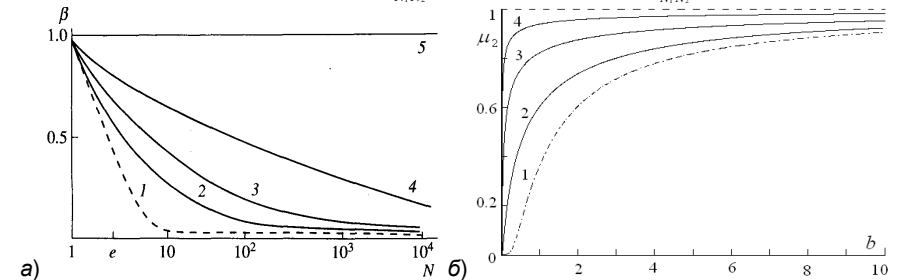


Рис. 2. а – зависимости степени вытянутости цепи $\beta = \sqrt{\langle h^2_N \rangle} / Nl$ от ее длины (N) при $\gamma = \infty$ (1), 2(2), 1(3), 0.5(4), 0(5). Значение $\gamma = 0$ соответствует системе полностью упорядоченных стержнеобразных молекул длиной Nl , $\gamma = \infty$ – изолированным гауссовым цепям ($b = 0$); б – зависимости параметра ближнего межцепного ориентационного порядка μ_2 от величины $b = 2K_2/k_B T$ при различной жесткости цепей на изгиб: $a = 2K_1/k_B T = 0(1), 1(2), 10(3), 100(4)$.

равны нулю при любой температуре, кроме $T=0$. Однако наличие степенного закона (3) убывания корреляционной функции в данной модели, континуальной теории нематических $2d$ - ЖК и др. модельных $2d$ - системах обычно определяют [2] как существование квазидальнего ориентационного порядка.

Для изучения перехода из изотропного состояния в состояние с квазидальним ориентационным порядком при уменьшении температуры (параметра γ) в достаточно больших $2d$ - системах использовано вариационное приближение, в котором варьируемый параметр $0 < \lambda < 1$ вводится в оба слагаемых низкотемпературного приближения (2) (для гибкоцепных полимеров):

$$H_0^{(i)}(\lambda) = \frac{1}{2} \lambda K_1 \sum_{\vec{n}} (\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1-1, n_2})^2 + \frac{1}{2} \lambda K_2 \sum_{\vec{n}} (\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1, n_2-1})^2 \quad (4a)$$

или только во второе его слагаемое – для жесткоцепных полимеров:

$$H_0^{(a)}(\lambda) = \frac{1}{2} K_1 \sum_{\vec{n}} (\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1-1, n_2})^2 + \frac{1}{2} \lambda K_2 \sum_{\vec{n}} (\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1, n_2-1})^2. \quad (4b)$$

Условие самосогласования приближения (4) приводит к зависимостям величины λ от параметров γ и анизотропии взаимодействий $\varepsilon = b/a$ (рис. 3а). С помощью этого приближения для цепей с заданной жесткостью на изгиб определены условия и параметры перехода (критическая температура T_c и др.). В приближении (4) при $T < T_c$ ориентационная корреляционная функция также убывает по степенному закону (3), но уже с другими, перенормированными показателями $\tilde{\gamma} = \gamma/\lambda$ и $\tilde{\gamma} = \gamma/\sqrt{\lambda}$ (для гибко- и жесткоцепных полимеров, соответственно). При $T = T_c$ происходят скачки параметров ближнего внутри- и меж-

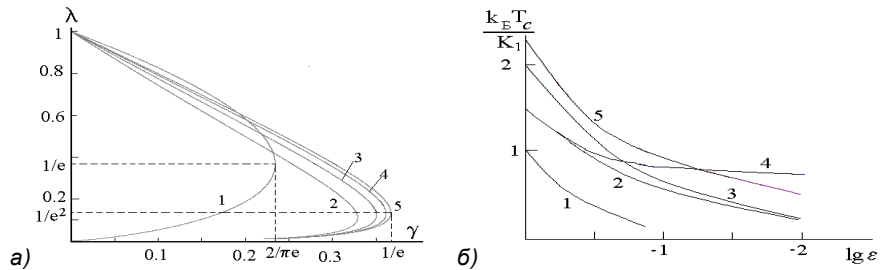


Рис. 3. а – зависимости вариационного параметра λ от величины $\gamma = 1/2\pi\sqrt{ab}$ для гибко- и для жесткоцепных полимерных систем при заданной анизотропии взаимодействий: $\varepsilon = b/a = 1(1), 10^{-1}(2), 10^{-2}(3), 10^{-3}(4), 10^{-4}(5)$; б – зависимости приведенной температуры перехода $k_B T_c / K_1$ от параметра анизотропии ε для $2d$ - моделей с ориентационными взаимодействиями: “тримеров”(1) и планарных ротаторов, рассчитанные методом Монте – Карло (2), в вариационном приближении для анизотропной (3) и изотропной (4) моделей, модели Изинга (5).

цепного ориентационного порядка $\mu_1 = \langle \cos(\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1-1, n_2}) \rangle$ и $\mu_2 = \langle \cos(\varphi_{n_1, n_2} - \varphi_{n_1, n_2-1}) \rangle$, их величина зависит от анизотропии взаимодействий ($\varepsilon = b/a$); и при $\varepsilon = 0$ (для изолированных цепей) эти скачки пропадают (рис. 4).

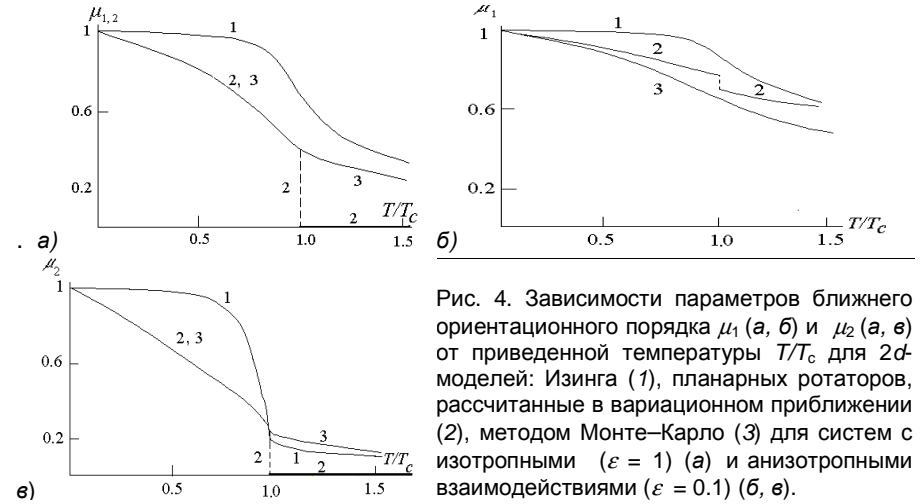


Рис. 4. Зависимости параметров ближнего ориентационного порядка μ_1 (а, б) и μ_2 (а, в) от приведенной температуры T/T_c для $2d$ - моделей: Изинга (1), планарных ротаторов, рассчитанные в вариационном приближении (2), методом Монте–Карло (3) для систем с изотропными ($\varepsilon = 1$) (а) и анизотропными взаимодействиями ($\varepsilon = 0.1$) (б, в).

Справедливость вариационного приближения подтверждена автором с помощью моделирования методом Монте – Карло критического поведения $2d$ - системы из $10^4 \times 10$ жестких частиц с дипольным потенциалом (1). Таким образом, аналитические и численные расчеты подтверждают существование перехода из изотропного состояния в состояние с квазидальним ориентационным порядком, характеризуемым степенным законом (3) убывания корреляционной функции.

На основе методов, применяющихся в теории динамических свойств отдельных цепей [1], получены линейаризованные релаксационные уравнения для углов ориентации $\varphi_{\vec{n}}$ сегментов цепей, описывающие их мелкомасштабные (локальные) движения в многоцепной $2d$ - модели (рис. 1а):

$$d\varphi_{\vec{n}}/dt + \sum_{\vec{m}} T_{\vec{n}, \vec{m}} (\partial H^* / \partial \varphi_{\vec{m}}) = 0, \quad (5)$$

где коэффициенты тензора подвижности отражают "линейную память" цепи

$$T_{\vec{n}, \vec{m}} = (\gamma/\zeta) (2\delta_{n_1 m_1} - \delta_{n_1-1, m_1} - \delta_{n_1+1, m_1}) \delta_{n_2 m_2}. \quad (6)$$

Величина ζ – локальный коэффициент вязкого трения жесткой единицы цепи.

Решение уравнений (5) представляется как разложение по нормальным модам

$$\varphi_{\vec{n}}(t) = (1/\sqrt{N_1 N_2}) \sum_{\vec{p}} Q(\vec{p}) e^{i\vec{p} \cdot \vec{n}} \exp[-t/\tau(\vec{p})], \quad (7)$$

где $\tau(\vec{\psi})$ – времена релаксации для нормальной моды $Q(\vec{\psi})$

$$1/\tau(\psi_1, \psi_2) = 4(1 - \cos \psi_1)[K_1(1 - \cos \psi_1) + K_2(1 - \cos \psi_2)]/\zeta, \quad (8)$$

характеризуемой вектором $\vec{\psi} \equiv (\psi_1, \psi_2)$, компоненты которого $\pi/N_i \leq \psi_i \leq \pi$

определяют масштабы движения цепей $n_i = \pi/\psi_i$ (в числах единиц) вдоль соответствующих направлений “решетки” (рис. 1а): ψ_1 – вдоль, а ψ_2 – между цепями.

Для исследования локальной релаксации ориентации сегментов цепей рассчитаны временные зависимости автокорреляционных функций $\langle \mu_{\bar{n}}(t)\mu_{\bar{n}}(0) \rangle$ и $\langle S_{\bar{n}}(t)S_{\bar{n}}(0) \rangle$ для дипольного ($\mu_{\bar{n}}(t) = \langle \cos \varphi_{\bar{n}}(t) \rangle$) и квадрупольного ($S_{\bar{n}}(t) = 2\cos^2 \varphi_{\bar{n}}(t) - 1$) параметров порядка, которые в приближении (2) связаны соотношением $S_{\bar{n}} = \mu_{\bar{n}}^4$.

В дальнейшем удобно ввести нормированные корреляционные функции

$$M_{\bar{n}}(t) = \frac{\langle \mu_{\bar{n}}(t)\mu_{\bar{n}}(0) \rangle - \langle \mu_{\bar{n}}(t)\mu_{\bar{n}}(0) \rangle_{t=\infty}}{\langle \mu_{\bar{n}}(t)\mu_{\bar{n}}(0) \rangle_{t=0} - \langle \mu_{\bar{n}}(t)\mu_{\bar{n}}(0) \rangle_{t=\infty}}, \quad K_{\bar{n}}(t) = \frac{\langle S_{\bar{n}}(t)S_{\bar{n}}(0) \rangle - \langle S_{\bar{n}}(t)S_{\bar{n}}(0) \rangle_{t=\infty}}{\langle S_{\bar{n}}(t)S_{\bar{n}}(0) \rangle_{t=0} - \langle S_{\bar{n}}(t)S_{\bar{n}}(0) \rangle_{t=\infty}}, \quad (9)$$

которые для достаточно большой $2d$ - системы совпадают с функциями

$$P_1(t) \equiv \langle \cos[\varphi_{\bar{n}}(t) - \varphi_{\bar{n}}(0)] \rangle, \quad P_2(t) \equiv 2 \langle \cos^2[\varphi_{\bar{n}}(t) - \varphi_{\bar{n}}(0)] \rangle - 1. \quad (10)$$

соответственно. В случае, если используется метод ДР, то функция $P_1(t)$ определяет разориентацию диполя, жестко связанного с сегментом цепи. В таких экспериментальных методах, как ПЛ, ЭПР, ЯМР, функцией $P_2(t)$ характеризуют изменения ориентации соответствующей метки в выделенном сегменте цепи.

Для достаточно больших $2d$ - систем существует несколько характерных областей поведения функций (9). На начальном этапе релаксации (на рис.5а в области I) они убывают по экспоненциальному закону: $M(t) = \exp(-t/\tau_0)$, где τ_0 – время вращательной диффузии отдельной жесткой единицы цепи. В области II проявляется влияние жесткости цепи на изгиб: $M(t) \equiv \exp(-\sqrt[4]{t/\tau_1})$, где $\tau_1 = (2a)^3 \tau_0$ – время релаксации, отвечающее масштабу движения, равному длине сегмента Куна $A = 2a$ (в числах жестких кинетических единиц) для изолированной длинной полужесткой цепи ($b = 0$) [1]. Наличие межцепных взаимодействий проявляется только при больших временах (в области III), где функции (9) убывают по степенному закону: $M(t) \approx (\tau_2/t)^{1/4}$. Увеличение параметров жесткости цепей на изгиб и межцепных взаимодействий (a и b) приводит к росту характерных времен релаксации (τ_2), что означает существенное снижение молекулярной подвижности, обусловленное ориентационным порядком (рис. 5б).

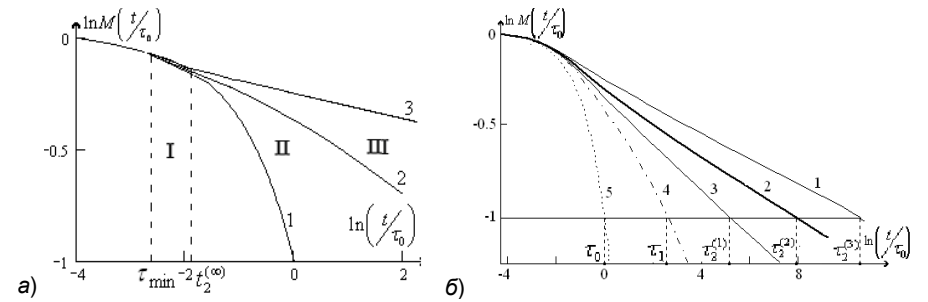


Рис. 5. Временные зависимости корреляционной функции $M(t)$: а – для отдельного сегмента (1), изолированной цепи с жесткостью на изгиб ($a = 2, b = 0$) (2) и цепи в $2d$ - системе ($a = 2, b = 1$) (3); б – для цепи в $2d$ - системе при различных значениях параметров внутри- и межцепных взаимодействий: $a = 1.5, b = 1$ (1), $a = 1, b = 0.5$ (3); изолированной цепи с жесткостью на изгиб: $a = 1, b = 0$ (4), отдельной жесткой единицы: $a, b = 0$ (5). $\tau_2^{(1)-(3)}$ – времена релаксации для $2d$ - систем.

Уравнения движения для крупномасштабных движений цепей, при которых надо учитывать значительные накопления угловых смещений их сегментов, получены для других переменных – средних проекций сегментов цепей $\xi_{\bar{n}}(t) = \langle \cos \varphi_{\bar{n}} \rangle$ на выделенное в пространстве направление – с помощью обобщения методов, применяющихся в динамической теории отдельных цепей [1]

$$\frac{d}{dt} \xi_{\bar{n}}(t) = - \sum_{\bar{m}, \bar{p}} T_{\bar{n}, \bar{m}} C_{\bar{m}, \bar{p}} \xi_{\bar{p}}(t), \quad (11)$$

где величины $\bar{n} = (n_1, n_2), \bar{m} = (m_1, m_2), \bar{p} = (p_1, p_2)$. В уравнениях (11) тензор подвижности $T_{\bar{n}, \bar{m}}$ для переменных $\xi_{\bar{n}}(t)$ имеет ту же форму (6), что и в приближении (5), а коэффициенты силового тензора $C_{\bar{m}, \bar{p}}$ определяются равновесными свойствами цепей: $C_{\bar{m}, \bar{p}} = k_B T \langle \xi_{\bar{m}} \xi_{\bar{p}} \rangle e^{-1}$. Переход к нормальным координатам (7) для переменных $\xi_{\bar{n}}$ позволяет представить времена релаксации $\tau(\vec{\psi}) = \tau(\psi_1, \psi_2)$ в форме

$$\frac{1}{\tau(\vec{\psi})} = 2 \frac{k_B T}{\zeta} (1 - \cos \psi_1) \frac{N_1 N_2}{\langle |D(\vec{\psi})|^2 \rangle}. \quad (12)$$

Таким образом, времена релаксации цепей в достаточно большой многоцепной $2d$ - системе пропорциональны среднему квадрату флуктуации “дипольного момента” [1] $D(\vec{\psi}) = D(\psi_1, \psi_2) = \sum_{\bar{n}} \xi_{\bar{n}} \exp(i\bar{n} \vec{\psi})$ для данной нормальной моды. При согласованных, крупномасштабных движениях длинных участков цепей, состоящих из N единиц ($\psi_2 = 0, \psi_{1\min} \sim 1/N \ll 1$ при $N \gg 1$) время релаксации

$$\tau_{\max} \equiv \tau(\psi_1 \sim 1/N_1, \psi_2 = 0) \sim (\zeta_{\text{эф}} / k_B T) (p^*)^{\gamma-2} (N)^{3-\gamma} \quad (13)$$

отличается от соответствующего времени $\tau_{max} \sim N^2$ для изолированной гауссовой цепи ($b=0$) с тем же суммарным коэффициентом вязкого трения $\zeta_{эф} = \zeta N$ всей цепи. Эти времена тем больше, чем больше жесткость цепей на изгиб и величина межцепных ориентационных взаимодействий.

ГЛАВА 3. Статистика, динамика и фазовые переходы в трехмерных полимерных системах (цепи из жестких кинетических единиц)

Существуют полимерные системы, где упорядочение цепей происходит в некоторых плоскостях или фрагменты цепей ориентируются преимущественно параллельно их поверхности. Примерами таких систем являются поверхностные слои в пленках полисахаридов и сульфатированных фенилсодержащих полимеров [3], лестничные структуры в некоторых ароматических полиэфирах, β – слои в биополимерах, “стопочные” структуры в полиимидеах, а также ЖК структуры, образуемые цепями в конформации плоского зигзага, в которых они не являются аксиально–симметричными относительно вращений сегментов в разных плоскостях. В этих системах жесткость цепей на закручивание увеличена по сравнению с их жесткостью на изгиб, например, из–за уменьшения возможности крутильных колебаний вокруг валентных связей, и поэтому может образоваться планарный ориентационный порядок.

Для описания таких систем в работе разработаны аналитически решаемые варианты трехмерных (3d) моделей: модель планарных цепей (рис. 6а) и приближение “сильного порядка”, использованное ранее деЖеном для вычислений флуктуаций ориентации частиц в низкомолекулярных нематических ЖК [2].

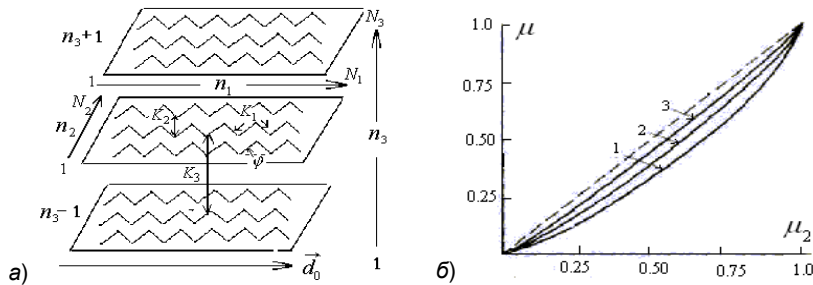


Рис. 6. а – решеточная 3d– модель системы из N_2N_3 цепей, состоящих из N_1 жестких кинетических единиц; б – зависимости параметра дальнего дипольного порядка μ от параметра ближнего межцепного порядка μ_2 для цепей с заданной жесткостью на изгиб: $a = 2K_c / k_c T = 1(1), 10(2), 100(3)$.

В упрощенной 3d– модели планарных цепей их сегменты находятся полностью в параллельных плоскостях (n_1, n_2) и взаимодействуют с потенциалом дипольного типа (1), как в 2d– модели, а цепи, расположенные в разных плоскостях (вдоль направления n_3) – с константой $K_3 = K_2$.

При сравнительно больших взаимодействиях или низких температурах ($a, b \geq 1$) для расчета равновесных и динамических свойств цепей в 3d– системах для потенциала (1) также использовано низкотемпературное приближение (2). В модели планарных цепей параметр дальнего ориентационного порядка $\mu \equiv \lim_{N_1, N_2, N_3 \rightarrow \infty} (1/N_1 N_2 N_3) \sum_n \cos \varphi_n$ увеличивается с ростом жесткости цепей на изгиб и параметра ближнего межцепного порядка $\mu_2 \equiv \langle \cos(\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2 - 1, n_3}) \rangle$ (рис.6б).

Среднеквадратичные проекции вектора $\langle h^2 \rangle$ участка цепи из N единиц на направление упорядоченности цепей– директора \vec{d}_0 ($\langle h_{\parallel}^2 \rangle(N)$) – и оси, перпендикулярной к нему ($\langle h_{\perp}^2 \rangle(N)$), определяются соответственно выражениями

$$\langle h_{\parallel}^2 \rangle(N)/l^2 \approx AN^2 + BN, \quad \langle h_{\perp}^2 \rangle(N)/l^2 \approx CN \ln N + DN, \quad (14)$$

где коэффициенты $A = \mu^2, B = 1 - \mu^2, C = \mu^2/2\pi b$ зависят от параметра дальнего дипольного порядка (μ) и межцепных взаимодействий ($b = 2K_2/k_c T$). Отношение $\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle \sim N / \ln N$ для длинных цепей велико, и оно увеличивается с ростом упорядоченности в системе (рис. 7), что может проявиться в анизотропии поступательной диффузии цепи [4], т.е. в увеличении коэффициента диффузии цепи как целого вдоль направления директора и, соответственно, в понижении ее диффундирующей способности поперек этого направления.

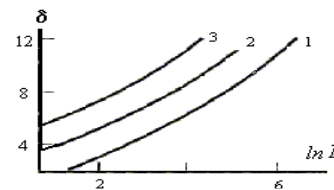


Рис. 7. Зависимость отношения $\delta = \lg[\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle]$ от числа сегментов N в цепи с заданной жесткостью на изгиб ($a = 1$) и величиной межцепных взаимодействий: $b = 0.1(1), 1(2), 10(3)$.

В приближении “сильного порядка” энергия внутри- и межцепных взаимодействий сегментов цепей также, как и в низкотемпературном приближении (2) для модели планарных цепей, приводится к квадратичному виду

$$H[\{\delta d_{n\alpha}\}] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y} \{K_1 \sum_{|m-m_1|=1} [\{\delta d_{n\alpha}\} - \{\delta d_{m\alpha}\}]^2 + K_2 \sum_{|n_3-m_3|=1} \sum_{|n_3-m_3|=1} [\{\delta d_{n\alpha}\} - \{\delta d_{m\alpha}\}]^2\}, \quad (15)$$

где $\{\delta d_n\}_x, \{\delta d_n\}_y, \{\delta d_n\}_z$ – проекции на оси x, y и z декартовой системы координат вектора $\delta \vec{d}_n = \vec{d}_0 - \vec{d}_n$, характеризующего флуктуации ориентации оси сегмента цепи в узле \vec{n} (вектора \vec{d}_n) относительно направления директора \vec{d}_0 (рис. 6а).

Приближение “сильного порядка” (15), в котором, в отличие от модели планарных цепей, учитываются поперечные флуктуации ориентации их сегментов относительно директора \vec{d}_0 в плоскости слоев (n_1, n_2), использовано для описания упорядочения фрагментов цепных молекул в поверхностных слоях пленок некоторых полимергомологов (см. Таблицу 1).

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения параметров для толстых пленок некоторых полисахаридов и сульфатированных фенилсодержащих полимеров

Полимер	Длина сегмента Куна A , нм	Число звеньев в сегменте Куна $2a = 4 K_1/k_B T$	Предельное значение параметра порядка S_0	Критическое значение b_c параметра межцепных взаимодействий	Усредненное значение параметра межцепных взаимодействий \bar{b}
1	2	3	4	5	6
Экспериментальные результаты [3]			Теоретические расчеты		
Декстран	1.3	2.3	- 0.007	1.57	1.75
ГКМЦ**	16	31	- 0.29	0.24	
Хитозан	21	41	- 0.36	0.18	
КМХ***	24	47	- 0.35	0.16	
ПТСО ₃ Na	4	8.4	-0.14	0.78	1.10
ПАСА-мета	9	18.1	- 0.19	0.40	
ПАСА-пара	70	143	- 0.49	0.05	

*Тип гликозидной связи: α 1-6, **ГКМЦ–Гидро-киспропил-метил-целлюлоза, ***КМХ–Карбокси-метил-хитин

Выражение для предельного значения параметра квадрупольного ориентационного порядка $S_0 \approx 0.5[3\langle \cos^2 \gamma_n \rangle - 1]$ (γ_n – угол между направлением оси сегмента и нормалью к плоскости (n_1, n_2) на рис. 6а) в приближении (15) приводится к виду $S_0 = 0.5[(b_c/b) - 1]$, (16) где b_c – критическое значение параметра межцепных взаимодействий, при котором происходит лиотропный переход 2–го рода из изотропной фазы ($S_0 = 0$) в состояние с планарным порядком ($-0.5 < S_0 < 0$). Оно определяется из уравнения:

$$b_c = 3I_0(a/b_c), \quad (17)$$

где величина $I(\beta) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{dx dy dz}{2 + \beta - \cos x - \cos y + \beta \cos z}$. Значение b_c уменьшается с ростом жесткости цепей на изгиб (см. Таблицу 1, колонки 2, 3 и 5 и рис. 8 а).

Температура термотропного перехода T_c в нематическое состояние ($0 < S_0 < 1$) в достаточно больших $3d$ - системах с дипольным потенциалом взаимодействий (1) в сферическом приближении определяется выражением:

$$T_c = 2K_1 / 3k_B A_\infty(\epsilon, g); \quad (A_\infty(\epsilon, g) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{dx dy dz}{1 + \epsilon + g - \cos x - \epsilon \cos y - g \cos z}), \quad (18)$$

где величины $\epsilon = K_2/K_1$ и $g = K_3/K_1$ характеризуют анизотропию внутри- и межцепных взаимодействий в плоскости слоев и между слоями (рис. 6а).

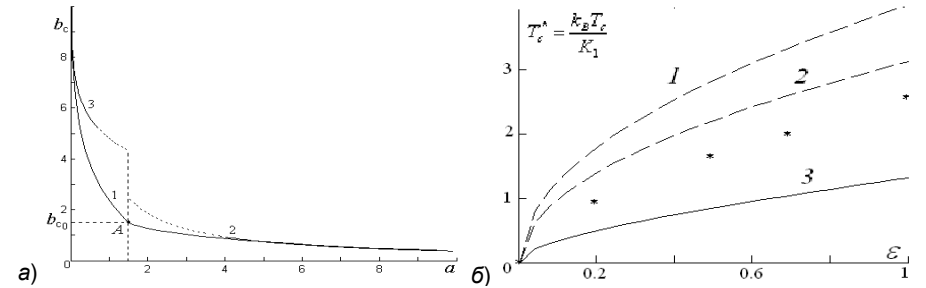


Рис. 8. а – зависимости критического параметра межцепных взаимодействий b_c от параметра жесткости цепей на изгиб $a = 2K_1/k_B T$: 1 – из численного решения уравнения (17) и в различных его приближениях: 2 – “жесткоцепном” ($\epsilon \ll 1$), и 3 – “гибкоцепном” ($\epsilon \gg 1$). Точка А соответствует критическому значению $b_{c0} \approx 1.52$ для систем с изотропными взаимодействиями ($\epsilon = 1$); б – зависимости приведенной критической температуры $T_c^* = k_B T_c / K_1$ от отношения $\epsilon = K_2/K_1 = E_2/E_1$ в теории среднего поля (1), сферическом приближении для $3d$ - модели из жестких единиц (2), модифицированной многоцепной $3d$ - модели из гибких единиц (3), * – расчеты методом Монте-Карло.

Расчеты по формуле (18) при $g = \epsilon$ и вычисления, проведенные автором с помощью метода Монте – Карло на кубической решетке из $10^3 \times 10^3 \times 10^3$ жестких частиц с потенциалом взаимодействия (1), показал (рис. 8б), что величина T_c монотонно возрастает при увеличении анизотропии взаимодействий ($\epsilon = K_2/K_1$). Для соответствия монотонно возрастающих зависимостей параметра порядка $S_0(A)$ от приведенной длины сегмента Куна $A = 4K_1/k_B T$, полученных для полимерных пленок методом наклонного поляризованного луча [3] (рис. 9а), зависимостям, рассчитанным по формуле (16), с помощью аппроксимации подобраны усредненные значения параметра межцепных взаимодействий $\bar{b} > b_c$, характеризующие ряды полимергомологов в целом (см. колонку 6 в Таблице 1).

Для $3d$ - модели планарных цепей (рис. 6а) и в приближении “сильного порядка” (15) получены уравнения (5) для углов φ_n и отклонений ориентации

единиц цепей от направления директора $\delta \bar{d}_n = \bar{d}_0 - \bar{d}_n$ соответственно, найдены спектры времен релаксации и изучено поведение корреляционных функций (10). Вследствие наличия дальнего порядка в этих моделях функции $P_1(t)$ и $P_2(t)$ при больших степенях порядка могут достигать предельных величин, меньших значения $1/e$. Поэтому времена релаксации рассчитаны из начального наклона перенормированных функций $\tilde{P}_i(t) \equiv [P_i(t) - P_i(\infty)]/[P_i(0) - P_i(\infty)]$, $i = 1, 2$.

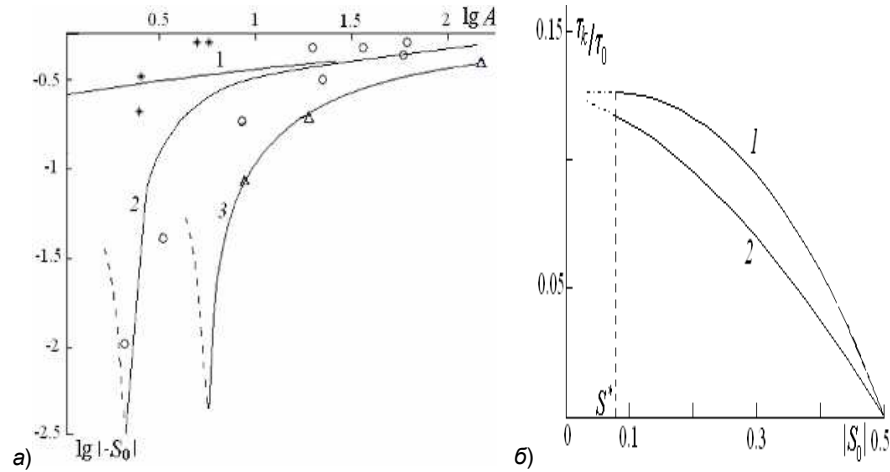


Рис. 9. а – зависимости модуля предельного значения параметра порядка S_0 от приведенной длины сегмента Куна $A = 2K_1/k_B T$ (в двойном логарифмическом масштабе): теоретические расчеты (сплошные линии) и экспериментальные данные для пленок политриметилсилилпропинов ($\bar{b}=6$ (1), *), полисахаридов ($\bar{b}=1.75$ (2), \circ) и фенилсодержащих полимеров ($\bar{b} = 1.1$ (3), Δ); б – зависимости отношений τ_k/τ_0 для времен локальной релаксации, рассчитанные из поведения корреляционных функций: $P_1(t)$ – дипольного ($k = 1$ (1)) и квадрупольного порядка $P_2(t)$ ($k = 2$ (2) от величины S_0 . τ_0 – время вращательной диффузии отдельного сегмента.

Показано, что рост упорядоченности цепей в нематическом состоянии ($0 < S_0 < 1$) или состоянии с планарным порядком ($-0.5 < S_0 < 0$) приводит к уменьшению времен локальных движений сегментов цепей (рис. 9б и 10а, соответственно), в отличие от соответствующих “начальных” времен для $1d$ - и $2d$ - систем, независящих от степени порядка. Эти результаты качественно подтверждаются монотонно убывающими зависимостями времен спин-решеточной релаксации с ростом степени кристалличности в пленках полисахаридов и их производных, полученными методом ЯМР [5].

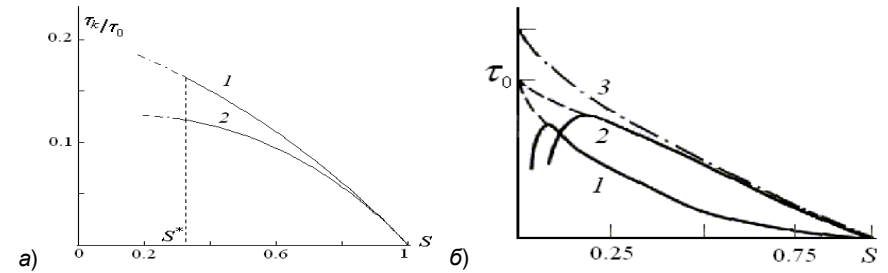


Рис. 10. а – зависимости отношений τ_k/τ_0 для времен локальной релаксации дипольного ($k = 1$ (1)) и квадрупольного порядка ($k = 2$ (2) от параметра порядка S . τ_0 – время вращательной диффузии отдельного сегмента; б – зависимости продольных $\tau_{\parallel}(\bar{\psi})$ (1) и поперечных $\tau_{\perp}(\bar{\psi})$ (2) времен релаксации от величины S для заданного масштаба движений цепей ($|\bar{\psi}| < 1$). (3) – времена релаксации $\tau(\bar{\psi})$, рассчитанные из уравнений (5), $\tau_0(\bar{\psi})$ – времена релаксации отдельной цепи ($b = 0$).

Приближение “сильного порядка” (15) позволило рассчитать только времена релаксации $\tau_{\alpha}(\bar{\psi})$ ($\alpha = x, y$) для поперечных (по отношению к оси z) проекций сегментов цепей, которые совпадают с временами $\tau(\bar{\psi})$, найденными из линеаризованных уравнений (5) движения для углов φ_n в $3d$ - модели планарных цепей (см. штрих-пунктирную кривую 3 на рис.10б).

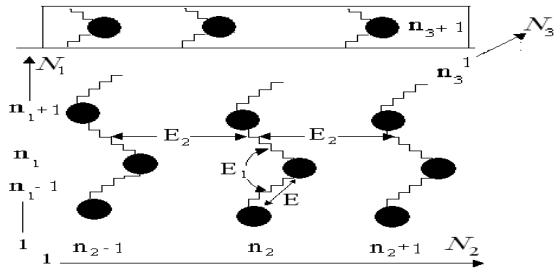
С помощью обобщения методов теории релаксации отдельных цепей, растягиваемых за концы внешней силой [1], для $3d$ - модели планарных цепей получены уравнения (11) для отклонений средних проекций сегментов цепей на направления, параллельное и перпендикулярное директору, от их равновесных значений соответственно, $\delta \xi_n^{(0)} = \langle \cos \varphi_n \rangle - \langle \cos \varphi_n \rangle_e$ и $\delta \xi_n^{(1)} = \langle \sin \varphi_n \rangle - \langle \sin \varphi_n \rangle_e$. Времена релаксации поперечных крупномасштабных движений $\tau_{\perp}(\bar{\psi})$, вычисленные в “приближении средних проекций” (11) для этой модели, при малой степени упорядоченности цепей меньше соответствующих времен $\tau_{\alpha}(\bar{\psi})$ ($\alpha = x, y$). Они совпадают друг с другом лишь при больших степенях порядка. В этой области времена релаксации для продольных $\tau_{\parallel}(\bar{\psi})$ и поперечных $\tau_{\perp}(\bar{\psi})$ крупномасштабных движений цепей уменьшаются с ростом жесткости их на изгиб и величины межцепных взаимодействий, а значит, параметра порядка S (рис. 10б), в отличие от соответствующих времен для отдельной цепи или цепи в $2d$ - системе. Отношение $\beta(\bar{\psi}) = \tau_{\parallel}(\bar{\psi})/\tau_{\perp}(\bar{\psi})$, характеризующее анизотро-

пию крупномасштабных ($|\vec{\psi}| < 1$) релаксационных свойств цепей относительно оси директора уменьшается с ростом масштаба их движения и величины S независимо от масштаба движения (вектора $\vec{\psi}$) в этой области релаксационного спектра. Это означает, что чем больше порядок в системе, тем больше подвижность цепи в направлении директора по сравнению с ее подвижностью в других направлениях.

ГЛАВА 4. Упорядоченность, фазовые переходы и динамические свойства протяженных полимерных систем с ориентационно-деформационными взаимодействиями (цепи из гибких кинетических единиц)

Равновесные и динамические свойства полимерных систем с ориентационным порядком изучены на уровне упорядочения более крупных кинетических единиц – гибких сегментов (гауссовых субцепей). Многоцепные модели из субцепей (рис.11) могут описывать системы, в которых установление порядка требует гораздо больших времен, чем для более мелких жестких кинетических единиц (рис.1а). Подобные системы могут возникнуть при ориентации на уровне достаточно крупных участков цепей путем крупномасштабных воздействий, например, через узлы цепей, или с помощью выбора особых режимов изменения скорости и температуры растяжения. Поэтому такие системы могут сформироваться на начальной “крупнозернистой” стадии их упорядочения.

В многоцепных вариантах $2d$ - и $3d$ - моделей рассматривается система из N полимерных цепей, состоящих из N_i субцепей, которые находятся в узлах $\vec{n} = (n_1, \dots, n_d)$ квадратной ($d = 2$) или кубической ($d = 3$) решетки (рис.11). Индекс n_i отсчитывается вдоль контура цепи: $n_1 = 1, \dots, N_1$; индексы n_i (для $i \geq 2$) нумеруют соседние субцепи разных цепей.



Параметры моделей:
 $\alpha = E/E_0$,
 $\alpha_1 = E_1/E_0$,
 $\alpha_2 = E_2/E_0$
 ($E_0 = dk_B T/l^2$,
 $d = 2, 3$).

Рис.11. Многоцепные модели систем из гибких кинетических единиц (гауссовых субцепей) с ориентационно-деформационными взаимодействиями.

Эффективная потенциальная энергия внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий субцепей представляется в форме

$$H\{u_{\vec{n}}\} = \frac{1}{2} E \sum_{\vec{n}} u_{\vec{n}}^2 - E_1 \sum_{|n_1 - m_1| = 1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \dots \sum_{n_d = m_d} u_{\vec{n}} u_{\vec{m}} - E_2 \left[\sum_{|n_1 - m_1| = 1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \dots \sum_{n_d = m_d} u_{\vec{n}} u_{\vec{m}} + \dots + \sum_{|n_1 - m_1| = 1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \dots \sum_{|n_d - m_d| = 1} u_{\vec{n}} u_{\vec{m}} \right]. \quad (19)$$

Первая сумма в выражении (19) описывает взаимодействия субцепей, обусловленные их кинематической связью в цепи и характеризует их способность к деформации растяжения (в рамках моделей Каргина – Слонимского – Рауза [1]). Жесткость цепи на изгиб учитывается константой взаимодействия E_1 (в рамках моделей Херста – Харриса и др. [1]). Константа E_2 определяет энергию взаимодействий между субцепями разных цепей и зависит от степени их вытянутости и др. факторов. При расчете и анализе свойств данных моделей удобно использовать безразмерные величины

$$\alpha = E/E_0, \quad \alpha_1 = E_1/E_0, \quad \alpha_2 = E_2/E_0, \quad (E_0 = dk_B T/l^2, \quad d = 2, 3). \quad (20)$$

Ориентационные корреляционные функции для проекций субцепей, расположенных в узлах \vec{n} и $\vec{n} + \vec{p}$ “квазирешетки” (рис. 11),

$$G(p_1, p_2, p_3) = \langle u_{n_1 + p_1, n_2 + p_2, n_3 + p_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1 + p_1, n_2 + p_2, n_3 + p_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1 + p_1, n_2 + p_2, n_3 + p_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2. \quad (21)$$

определяют средний косинус угла между гибкими сегментами со среднеквадратичной длиной l , т.е. характеризуют взаимный ориентационный порядок сегментов в одной и той же или разных цепях. В изотропном состоянии функции (21) убывают не по экспоненциальному закону, как для отдельной цепи [1], а по асимптотическому закону Орнштейна – Цернике (рис. 12а, кривые 1, 2).

Однако, как и в случае изолированной цепи, длинная цепь из N_i субцепей в $2d$ - и $3d$ - системах при увеличении параметра межцепных взаимодействий вплоть до значения $\alpha_2 = \alpha_{2c}$ остается гауссовой (ее среднеквадратичные размеры $\langle h_{N_i}^2 \rangle \sim N_i$). При $\alpha_2 = \alpha_{2c}$ выполняется условие критической точки

$$\alpha = 2[\alpha_1 + (d - 1)\alpha_{2c}], \quad (22)$$

Решение уравнений движения вида (5) для средних проекций $\langle u_{\vec{n}} \rangle$ гибких сегментов ищется с помощью перехода (7) к нормальным координатам, времена релаксации для которых представляются в форме

$$\frac{1}{\tau(\vec{\psi})} = \frac{2d k_B T (1 - \cos \psi_1)}{\zeta l^2} \left(\alpha - 2\alpha_1 \cos \psi_1 - 2\alpha_2 \sum_{i=2}^d \cos \psi_i \right) = \frac{2k_B T}{\zeta} (1 - \cos \psi_1) \frac{N_1 \dots N_d}{\langle D(\vec{\psi}) \rangle^2}. \quad (23)$$

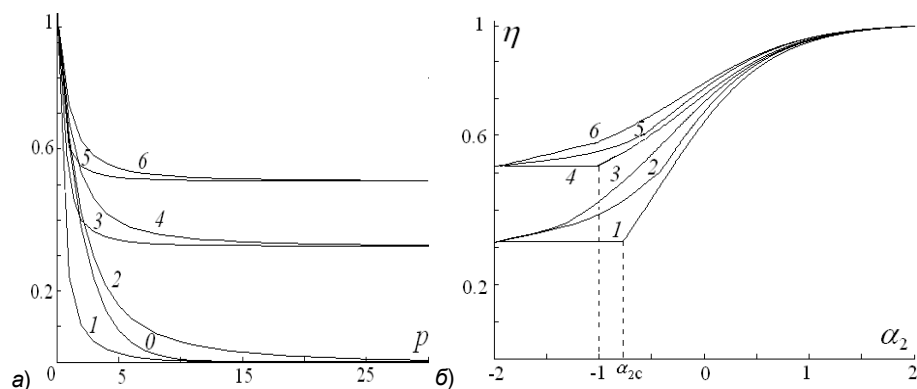


Рис.12. а – зависимости ориентационных корреляционных функций для сегментов: $G_{\parallel}(p)$ – одной цепи (2,4,6) и $G_{\perp}(p)$ – разных цепей (1, 3, 5) от расстояния p между ними для цепей с заданной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 = 1$) и величиной межцепных взаимодействий: $\alpha_2 = 0(0), \alpha_2 = 0.09 < \alpha_{2c}$ (1,2) и $\alpha_2 = 0.2 > \alpha_{2c}$ (3,4,5,6) в многоцепных 3d- моделях из гибких (3,4) и жестких (5,6) единиц; б – зависимости среднего косинуса угла между соседними единицами цепи η от параметра α_2 : $\alpha_1 = 0.5(1,2,3), 1(4,5,6)$ в приближении среднего поля (1,4) и многоцепных 3d- моделях из гибких (2,5) и жестких (3,6) единиц. Параметр α_{2c} соответствует условию критической точки (22).

Самые большие времена релаксации характерны для согласованных, крупномасштабных движений цепей, состоящих из достаточно большого числа сегментов N_1 , ($\psi_{min} \sim 1/N_1 \ll 1$, а $\psi_i = 0$ для $i = 2, \dots, d$). Эти времена больше соответствующих времен для отдельной цепи ($\alpha_2 = 0$) в растворителе с той же вязкостью из-за корреляций векторов \vec{h} различных цепей (фактора $\langle D(\vec{h})^2 \rangle$ в формуле (23) вследствие наличия межцепных взаимодействий. Наоборот, увеличение внутри- и межцепных взаимодействий (параметров α_1 и α_2) приводит к уменьшению времен релаксации мелкомасштабных деформационно-колебательных движений, проявляющихся, например, в процессах диэлектрической релаксации при противофазных движениях соседних субцепей ($\psi_i = \pi$ для $i = 1, \dots, d$).

В критической точке (22) среднеквадратичные размеры гауссовых субцепей становятся бесконечно большими (в 2d- модели) или остаются конечными (в 3d- модели), времена релаксации (23) для длинноволновых движений цепей ($\psi_i = 0$ для $i = 1, \dots, d$) обращаются в бесконечность, следовательно, система становится неустойчивой. В 3d- модели в этой точке существует фазовый переход 2-го рода из изотропного состояния в состояние с дальним порядком.

Наличие критической точки потребовало разработки модифицированных вариантов данных моделей, в которых вводится условие фиксации среднеквадратичной длины гибких сегментов, приводящее к зависимости упругой константы реакций связи α от параметров внутри- и межцепных взаимодействий α_1 и α_2 (см. формулы (20)). С учетом этого условия при $\alpha_2 > \alpha_{2c}$ внутри- и межцепные ориентационные корреляционные функции (21) для субцепей, расположенных в одной или разных цепях (соответственно $G_{\parallel}(p)$ и $G_{\perp}(p)$, рис. 12 а, кривые 3, 4), стремятся к конечному ненулевому значению μ^2 , что соответствует наличию дальнего порядка в системе ($\mu \equiv \langle u_{\parallel} \rangle / l$), как и в 3d- модели планарных цепей из жестких кинетических единиц (кривые 5, б).

Значение среднего косинуса угла между соседними сегментами $\eta = G_{\parallel}(p=1)$ монотонно увеличивается, как с ростом жесткости цепей на изгиб (α_1), так и с увеличением параметра межцепных взаимодействий (α_2). Однако ближний и дальний порядок в многоцепных моделях из жестких единиц и приближении среднего поля для этих моделей всегда больше, чем в соответствующих моделях и приближениях для цепей из гибких единиц с фиксированной среднеквадратичной длиной (рис.12б). Лишь при достаточно больших межцепных взаимодействиях или низких температурах зависимости, описывающие поведение ближних корреляций сегментов цепи в этих моделях, приближаются друг к другу. Таким образом, сравнение критического поведения, ближнего и дальнего порядка в цепях из жестких и гибких единиц в различных приближениях показало (рис.12), что они являются физическими эквивалентными только в асимптотическом пределе (при большой степени упорядоченности).

Зависимости параметра дальнего порядка $\mu \equiv \langle u_{\parallel} \rangle / l$, представленные как функции приведенной температуры T/T_c , где критическая температура T_c соответствует условию критической точки (22), согласуются с экспериментальными данными (рис.13), полученными методом PPS (piezoelectric pressure step) и расчетами в рамках модели СТМ(charge trapping model) других авторов для термодеполяризации в полимерных электретах пленках из поливинилиденфторида (ПВДФ) ($T_c \cong 453\text{K}$) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (П(ВДФ – ТрФЭ)) с соотношением 70/30 ($T_c = 385\text{K}$) [6].

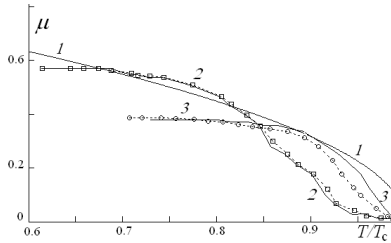


Рис.13. Зависимости параметра дальнего дипольного порядка μ от отношения T/T_c , рассчитанные для модифицированной $3d$ -модели из гибких единиц (1). Символами представлены данные, полученные из экспериментального изучения [6] поляризации в пленках ПВДФ (2) и сополимера П(ВДФ–ТФЭ) (3). Соответствующие им штриховые кривые – результаты расчета на основе модели СТМ [6].

ГЛАВА 5. Корреляции ориентации, внутри- и межмолекулярный ориентационный порядок в конечных системах (доменах, слоях и пленках)

При описании внутри- и межцепных корреляций, ближнего и дальнего ориентационного порядка, подвижности цепей в $2d$ - и $3d$ - полимерных системах, например, в моно- или полислоенных пленках, слоях, образуемых боковыми цепями в гребнеобразных ЖК полимерах, нельзя пренебрегать их конечными размерами и условиями на их границах. Изучение равновесных и динамических свойств цепей в “ориентационных” доменах и слоях с нематическим или другим типом порядка представляет практический интерес, например, для технологии получения высокомолекулярных волокон и пленок.

В данном разделе в рамках модели планарных цепей изучены внутри- и межцепные корреляции в достаточно длинных цепях, входящих в “микрофибриллы”– $3d$ -домены конечной толщины (с конечным числом N_2N_3 длинных цепей, рис.14а) или $3d$ -слои из большого числа цепей конечной длины (N_1) (рис. 14б).



Рис.14. а – протяженный $3d$ - домен с конечным числом N_2N_3 длинных цепей (“микрофибрилла”); б – $3d$ - слой из цепей конечной длины (N_1). $2d, 3d, 1d$ и ТЦ – области проявления двумерного (квазидальнего), трехмерного дальнего и ближнего ориентационного порядка, кооперативных движений цепей как “толстой” цепи (ТЦ) соответственно.

В первом случае ориентационная корреляционная функция $G_{||}(p)$ для сегментов, удаленных на расстояние p вдоль одной цепи, приводится к виду:

$$G_{||}(p) \cong \exp\{-p/aN_2N_3 - (1/N_2N_3)(N_2 + N_3)\gamma \ln(p/p^*) - \Delta + 1/2\pi bp\}, \quad (24)$$

где величины $a = 2K_1/k_B T$, $b = 2K_2/k_B T$, $\gamma = 1/\pi\sqrt{ab}$, $p^* = (1/\pi)\sqrt{a/b}$, $\Delta = (1-S)/3$, а S – параметр дальнего квадрупольного порядка. Определим в показателе экспоненты в выражении (24) области, где поведение определяется соответствующими слагаемыми: $1/2\pi bp$ – область $1d$ (ближнего порядка), $(1/N_2N_3)(N_2 + N_3)\gamma \ln(p/p^*)$ – область $2d$ (квазидальнего порядка); Δ – область $3d$ (трехмерного дальнего порядка); p/aN_2N_3 – область поведения “толстых” цепей (ТЦ).

Корреляции взаимной ориентации сегментов, находящихся на расстояниях $p > p_2$, уменьшаются по степенному закону (3), как в достаточно больших $2d$ -системах, но с показателем $\gamma_{||} = \gamma(N_2 + N_3)/N_2N_3$. На больших расстояниях ($p > p_1$) функция $G_{||}(p) \cong \exp\{-p/aN_2N_3\}$ убывает по экспоненциальному закону, как в “толстых” цепях (ТЦ) с эффективной персистентной длиной $a_{||} = aN_2N_3$, пропорциональной числу цепей N_2N_3 в сечении домена. Таким образом, в таких микрофибриллах могут проявляться особые типы кооперативного поведения цепей, которые де Жен назвал эффектом: “вместе мы стоим, а врозь – падаем”, он характерен для полимеров, в которых достаточно гибкие цепи из-за межмолекулярных взаимодействий способны образовывать упорядоченные структуры. К таким полимерам можно отнести полиимиды, полиэфиримиды и другие полимеры, содержащие циклы в основной цепи.

Подобный анализ асимптотического поведения, но для межцепной ориентационной корреляционной функции $G_{\perp}(p)$ для сегментов, находящихся в разных цепях в $3d$ - слое (рис.14б) из цепей конечной длины (N_1) показал, что на малых расстояниях между ними ($r < r_1$) реализуется ориентационный порядок, подобный порядку в достаточно больших $3d$ - системах. Если расстояние между цепями $r > r_1 \sim N_1$, то корреляции ориентации сегментов убывают по степенному закону (3), как в достаточно больших $2d$ - системах, но с показателем $\delta \sim 1/b_{2эф}$, где $b_{2эф} = bN_1$. При заданной величине взаимодействий между цепями их удлинение (увеличение N_1) приводит к росту эффективной константы межцепных взаимодействий $b_{2эф}$, а значит, их взаимной упорядоченности. Этот

вывод качественно подтверждается экспериментальными данными по изучению оптической анизотропии в слоях, образуемых боковыми цепями в гомологических рядах гребнеобразных полимеров, например, поли- n -алкилметакрилатах при переходе от одного гомолога к следующему [7, 8].

Для коротких цепей необходимо использовать типы граничных условий, налагаемых на ориентацию их концов (в рамках модели планарных цепей):

$$1) \text{ свободные концы: } \varphi_{1, n_2, \dots, n_d} - \varphi_{0, n_2, \dots, n_d} = 0, \varphi_{N+1, n_2, \dots, n_d} - \varphi_{N, n_2, \dots, n_d} = 0; \quad (25a)$$

$$2) \text{ фиксированные концы: } \varphi_{0, n_2, \dots, n_d} = 0, \quad \varphi_{N+1, n_2, \dots, n_d} = 0; \quad (25б)$$

$$3) \text{ полусвободные концы: } \varphi_{0, n_2, \dots, n_d} = 0, \quad \varphi_{N+1, n_2, \dots, n_d} - \varphi_{N, n_2, \dots, n_d} = 0. \quad (25в)$$

Предельный случай $N_1=1$ можно трактовать как $2d$ - и $3d$ -модели протяженных монослоев, состоящих из большого числа взаимодействующих частиц (с константой K_2), для которых величина K_1 и граничные условия “полусвободные концы” (25в) описывают эффекты взаимодействия (“сцепления”) частиц с некоторой подложкой, существенные, например, для пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Рассчитанные зависимости ориентационных корреляционных функций $G_{\perp}(q)$ для этих моделей при значении параметра “сцепления” с подложкой $a = 2K_1/k_B T = 0.05$ и $b = 2K_2/k_B T = 1$ (для $2d$ - модели слоя); $b = 0.6$ (для модели $3d$ - слоя) (кривые 2 и 3 на рис.15 соответственно) подтверждаются результатами экспериментов по изучению оптического рассеяния света и данными моделирования методом молекулярной динамики (на модели сфероцилиндров) по исследованию корреляций ориентации частиц в монослойных пленках ЛБ [9].

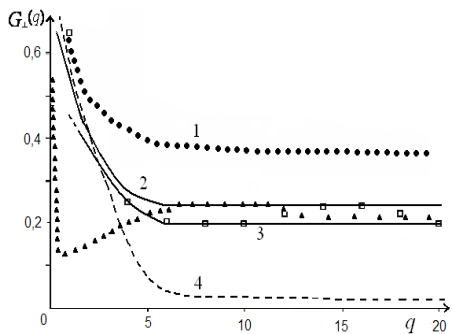


Рис. 15. Зависимости ориентационной корреляционной функции $G_{\perp}(q)$ для протяженных монослоев ($N_1 = 1$) от расстояния между частицами q (в числах частиц): (\square) – значения, полученные методом МД [9], (\blacktriangle) – результаты из экспериментов по оптическому рассеянию света в пленках ЛБ [9]. Сплошные кривые – расчеты: (2) – для $2d$ - модели слоя ($b = 2K_2/k_B T = 1$); (3) – для модели $3d$ - слоя ($b = 0.6$). Прерывистые кривые – расчеты: (1) – для модели $3d$ - слоя ($b = 1$), (4) – для достаточно большой $2d$ - системы ($N_1 = \infty, b = 1$).

В сферическом приближении для потенциала (1) изучены фазовые переходы из изотропного состояния в состояние с дальним ориентационным порядком и законы корреляций ориентаций сегментов цепей для двух типов анизотропных слоевых полимерных $3d$ - систем, поведение которых близко к двумерным (рис.6а и 14б): из слабо взаимодействующих $2d$ - слоев с изотропными взаимодействиями ($K_1 = K_2 \gg K_3$) в плоскости самих слоев (n_1, n_2) и $3d$ - слоев с анизотропными внутри- и межцепными взаимодействиями ($K_1 \gg K_2 = K_3$). Для систем первого типа при ослаблении взаимодействий между слоями температура перехода (18) $T_c \cong |1/\ln g| \rightarrow 0$, где величина $g = K_3/K_1$ – отношение констант взаимодействий между слоями и в плоскости слоя. Для систем второго типа при уменьшении анизотропии ($\varepsilon = K_2/K_1$) внутри- и межцепных взаимодействий $T_c \sim \sqrt{\varepsilon} \rightarrow 0$.

Для слоев, состоящих из цепей конечной длины (N_1), выражение для температуры перехода T_c представляется в аналогичном виде $T_c = 2K_1/3k_B A(\varepsilon, g)$, как в формуле (18), где величина

$$A(\varepsilon, g) = A_{\infty}(\varepsilon, g) + A_1(\varepsilon, g, N_2, N_3) / N_1, \quad (26)$$

$$а A_1(\varepsilon, g, N_2, N_3) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{y_{min}}^{\pi} \int_{z_{min}}^{\pi} \frac{dy dz}{\varepsilon(1-\cos y) + g(1-\cos z)}, \text{ и значения } y_{min} \sim \pi/N_2, \quad z_{min} \sim \pi/N_3.$$

Определим минимальную длину цепей, необходимую для того, чтобы такие слои проявляли трехмерные свойства (по значению T_c), как критическую, из условия равенства слагаемых в формуле (26): $A_{\infty}(\varepsilon, g) = A_1(\varepsilon, g, N_2, N_3) / N_1$. Для слоев обоих типов независимо от граничных условий соответствующие длины цепей (N_g и N_z) возрастают с ростом анизотропии взаимодействий (уменьшением параметров g и ε) и ростом числа слоев N_3 (рис.16 а, б).

Показано, что для продольных корреляций ориентации сегментов, находящихся в конечных цепях (функций $G_{\parallel}(p)$) существуют области проявления ближнего и квазидальнего порядка, как в достаточно больших $2d$ - системах (соответственно $1d$ - и $2d$ - области на рис. 16 в, г). В поперечном цепях направлении (для функций $G_{\perp}(p)$ на рис.16 д, е), кроме $1d$ - и $2d$ - областей обнаружена еще одна область, где проявляются флуктуации трехмерного ($3d$) дальнего порядка, возрастающие с увеличением анизотропии взаимодействий в системе.

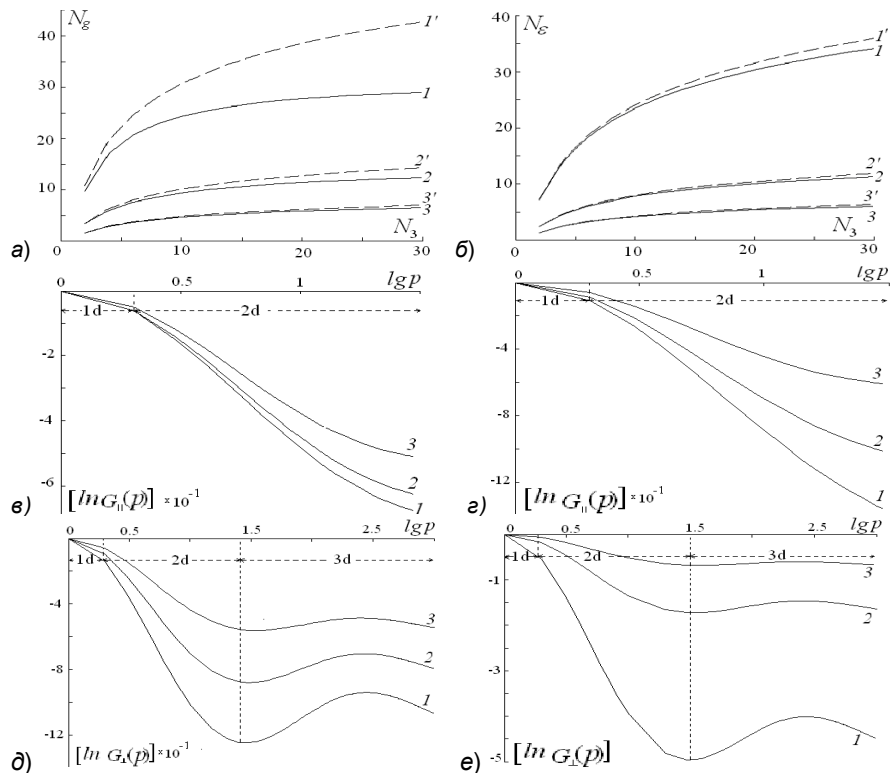


Рис. 16. Зависимости критических длин цепей N_g (а) и N_ϵ (б) от числа слоев N_3 при заданном числе цепей $N_2 = 10^2$ (сплошные линии 1,2,3), 10^3 (штриховые линии 1,2,3) и корреляционных функций $G_{||}(p)$ (в, г), $G_{\perp}(p)$ (д, е) от расстояния между сегментами цепей (p) с заданной жесткостью на изгиб ($a=1$) и конечной длиной ($N_1=30$) для систем: а, в, д – с изотропными взаимодействиями в слоях ($\epsilon=1$) и различной анизотропией взаимодействий между слоями и в самих слоях: $g=K_2/K_1=0.01(1,1'), 0.1(2,2'), 0.5(3,3')$; б, г, е – с различной анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий $g = \epsilon = K_2/K_1 = 0.01(1,1'), 0.1(2,2'), 0.5(3,3')$. 1d, 2d, 3d – области проявления ближнего, квазидальнего и дальнего трехмерного порядка соответственно.

ГЛАВА 6. Дипольный и квадрупольный ориентационный порядок, локальная подвижность цепей в конечных полимерных системах

В данном разделе на основе моделей, разработанных во 2 и 3-й Главах, при различных граничных условиях (для концов цепей или граничных цепей в слоях) предложена интерпретация экспериментальных данных и результатов моделирования ориентационного порядка и подвижности: методом МД – для сеточных систем, методом ДЛП – для поверхностных слоев полимерных пленок,

методом ЯМР–спектроскопии – для гребнеобразных и шитых фторсодержащих полимеров, методами ДЛ и ПЛ – для гребнеобразных ЖК полимеров. Эксперименты с гомологическими рядами некоторых из этих полимеров дали возможность для этой работы получить количественную информацию о влиянии молекулярного строения мезогенных фрагментов на ориентационный порядок и подвижность в них и сделать сравнение с зависимостями, рассчитанными в данной теории. Для описания поведения гребнеобразных полимеров лучше всего подходят граничные условия “полусвободные концы” (25в). Для моделирования сеточных полимеров предпочтительнее оказалось использовать модель слоя с граничными условиями “фиксированные концы” (25б), который может имитировать участок полимерной сетки между ее узлами.

Для 2d- и 3d- моделей слоев (рис.14б) из цепей конечной длины (N_i) рассчитаны зависимости параметра дальнего дипольного порядка $\mu_n = \langle \cos \varphi_n \rangle$ от положения сегмента (n) в цепи. Упорядоченность сегментов в цепях, один конец имеет фиксированную ориентацию, а второй – ориентационно свободен (см.(25в)), убывает по мере перехода от закрепленного к свободному концу цепи. При свободных крайних сегментах цепей их упорядоченность существенно меньше, чем в средней части цепей. В случае фиксированной ориентации обоих концов цепей, наоборот, их упорядоченность у границ слоя гораздо больше, чем сегментов в середине слоя (рис. 17), что подтверждается результатами моделирования методом МД упорядоченности в 2d- и 3d- полимерных сетках [10]. Параметр дальнего дипольного порядка для 2d-слоя из цепей конечной длины (N) $\mu = (1/N) \sum_n \langle \cos \varphi_n \rangle \neq 0$, в отличие от достаточно большой 2d-

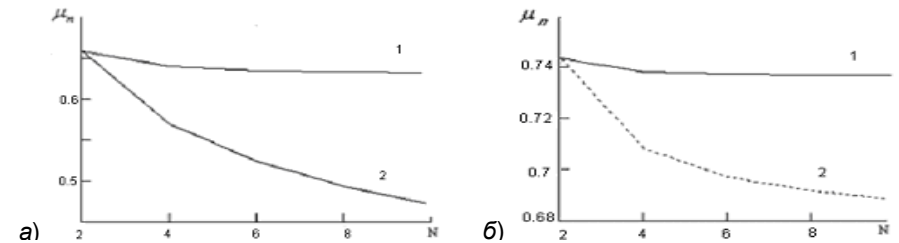


Рис. 17. Зависимости среднего косинуса угла ориентации первого ($n=1$) (1) и центрального ($n=N/2$) (2) сегментов от длины цепей (N) при фиксированных граничных условиях в 2d- (а) и 3d- (б) слоях из цепей конечной длины при значениях параметров жесткости и межцепных взаимодействий: $a = 1, b = 0.5$.

системы (Глава 2), что обусловлено совместным проявлением эффектов ближнего порядка и конечными флуктуациями ориентаций сегментов в таком слое.

Для $3d$ -слоя из цепей конечной длины (рис. 14б) с граничными условиями “полусвободные концы” (25в) в рамках низкотемпературного приближения (2) в модели планарных цепей расчет параметра дальнего квадрупольного порядка $S = (1/N) \sum_{\alpha} \langle \cos 2\varphi_{\alpha} \rangle$ показал, что величина S уменьшается с ростом длины цепей (N) и ослаблении величины межцепных взаимодействий (параметра b). Эти зависимости достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при изучении методом ЯМР упорядоченности боковых цепей в расплавах ЖК гребнеобразных полиметакрилатов гомологического ряда P1–P4 с различной длиной алифатической развязки ($n = 1 - 4$) (рис. 18а) и указывают на отсутствие в них эффекта “чет–нечет”, который обычно проявляется в основных цепях линейных ЖК полимеров [11]. В таблице 2 проведен учет того, что при переходе от одного гомолога ряда к следующему, приводящего к удлинению этой развязки, а значит, увеличению длины цепей (N) в модели $3d$ -слоя значение параметра $a = 2K_1/k_B T$ следует несколько увеличивать, т. к. для этого ряда полимеров изменяется длина сегмента Куна A [11].

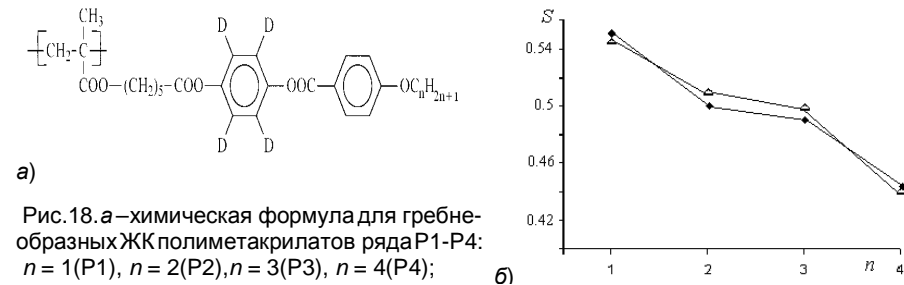


Рис. 18. а – химическая формула для гребнеобразных ЖК полиметакрилатов ряда P1–P4: $n = 1$ (P1), $n = 2$ (P2), $n = 3$ (P3), $n = 4$ (P4); б – экспериментальные (—△) [11] и рассчитанные (—●) зависимости параметра квадрупольного порядка S от длины алифатической развязки (n). Параметры модели $3d$ -слоя, использованные при расчете, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость параметра эффективной жесткости цепи на изгиб a от длины боковой развязки (n) для гребнеобразных ЖК полимеров P1–P4

n	1	2	3	4
a	3.3	3.8	5	5

Наблюдается также хорошее количественное соответствие монотонно убывающих зависимостей параметра квадрупольного порядка $S = (1/N) \sum_{\alpha} \langle \cos 2\varphi_{\alpha} \rangle$ от длины цепей (N), рассчитанных для $3d$ -модели слоя (рис. 14б) с граничными условиями “полусвободные концы” (25в) и экспериментальных данных [12], полученных методом ЯМР для расплавов сшитых фторметиленовых полимеров, а также результатов расчета Торчинского [12] на основе поворотной-изомерной модели (рис. 19). Увеличение удельной доли сшивок между основными цепями, приводящих к процессам ассоциации фторметиленовых CF_2 групп в боковых цепях этих полимеров, в рамках $3d$ -модели слоя можно трактовать как рост параметра межцепных взаимодействий (b).

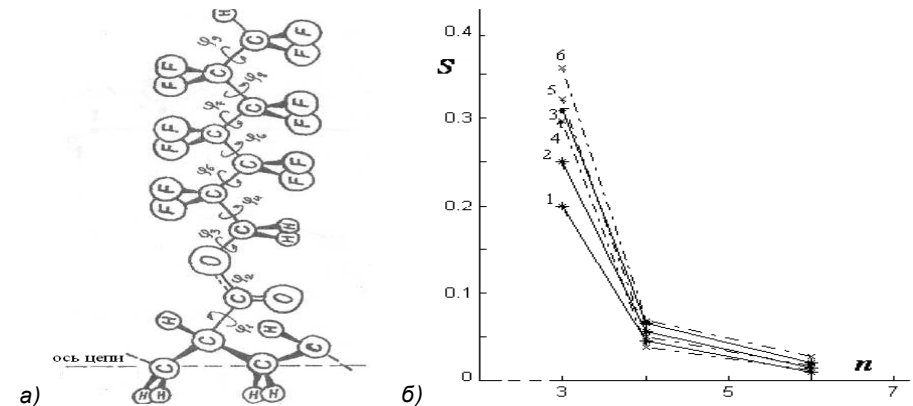


Рис. 19. а – схематическое изображение боковой цепи для полимера ПФА–6Н; б – зависимости параметра квадрупольного порядка S от числа CF_2 групп (n): экспериментальные данные [15] по изучению ЯМР (*) для сшитых фторметиленовых полимеров (при степени сшивания 4(1), 5.2(2), 6(3) мол.%), теоретические расчеты на основе поворотной-изомерной модели [12] (сплошные линии) и $3d$ -модели слоя из цепей конечной длины с параметрами внутри- и межцепных ориентационных взаимодействий $a = 8.5$, $b = 0.7$ (4), 1.1 (5), 1.8 (6) (штрих-пунктирные линии).

В рамках приближения “сильного порядка” (15) исследован ориентационный порядок и эффект двойного лучепреломления (ДЛП) в поверхностных слоях полимерных пленок конечной толщины (числе слоев N_s , рис. 6а). Экспериментальные зависимости коэффициента ДЛП B от толщины пленки (H), полученные методом наклонного поляризованного луча [3] экстраполировались законом

$$B(H) = B_0 [1 - \exp(-H/H_0)], \quad (27)$$

где B_0 – предельное значение коэффициента (Таблица 3, колонка 2), пропорцио-

нальное значению S_0 в формуле (16). Для соответствия этим зависимостям (рис. 20) при заданных значениях длины сегмента Куна ($A = 2K_1/k_B T$) и параметра межцепных взаимодействий \bar{b} (Таблица 1, колонки 2 и 6), величины наклона $\Delta B/\Delta H$ см⁻¹ и эффективной толщины пленки H_0 (Таблица 3, колонки 3 и 4) при расчете в приближении (15) предполагалось, что для системы из слоев N_3 (рис. 6а) параметр ориентационного порядка $S(N_3) \sim B(H)$, где $N_3 = H/d_0$. Эти данные позволили оценить толщину одного монослоя d_0 и число таких слоев $N_0 = H_0/d_0$ в некоторых пленках из полисахаридов и сульфатированных фенилсодержащих полимеров (Таблица 3, колонки 5 и 6).

Таблица 3

Результаты экспериментальных исследований и теоретических расчетов характеристик полимерных пленок конечной толщины для некоторых полисахаридов и сульфатированных фенилсодержащих полимеров

Полимер	Предельное значение коэффициента B_0	Наклон $\Delta B/\Delta H$, см ⁻¹	Эффективная толщина пленки H_0 , мкм	Толщина одного монослоя, нм	Число слоев $N_0 = H_0/d_0$
	2	3	4	5	6
1	Экспериментальные результаты [3]			Теоретические расчеты	
Декстран	0.021	0.72	178	185	962
ГКМЦ*	0.212	30	49	15	3267
Хитозан	0.191	48	35	11	3182
КМХ**	0.083	—	119	10	11900
ПСТSO ₃ Na	-0.798	-49	130	400	325
ПАСА-мета	-0.532	210	20	300	67
ПАСА-пара	0.016	770	0.17	33	5

* ГКМЦ – Гидро-ксипропил-метил-целлюлоза, ** КМХ – Карбокси-метил-хитин

Из временного поведения корреляционной функции дипольного параметра порядка $M_n(t)$ (см. формулу (9) и рис. 21а) рассчитаны зависимости времен релаксации сегментов цепей в $2d$ -слое из цепей конечной длины (N) от их положения (n) в слое с различными граничными условиями (25) (рис. 21б). Показано, что независимо от типа этих условий, увеличение толщины слоя (N) при фиксированных значениях параметров жесткости цепей на изгиб (а) и межцепных взаимодействий (б) приводит к росту этих времен, т.е. к ограничению локальной подвижности. Этот вывод качественно подтверждается результатами, полученными при изучении методом МД релаксационных свойств двумерных полимерных сеток [10].

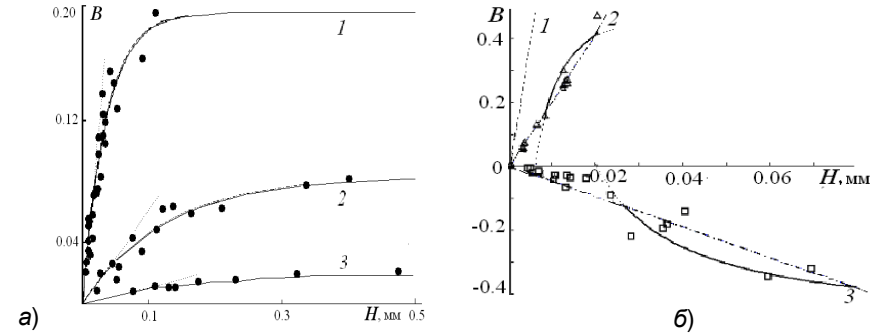


Рис. 20. Зависимости коэффициента ДЛП B от толщины H хитозановых (1), карбоксиметилхитиновых (2) и декстрановых (3) пленок (а); пленок из сульфатированных фенилсодержащих полимеров: ПАСА-пара (1), ПАСА-мета (2) и ПСТSO₃Na (3) (б) и ПАСА-пара (○, 1) (в). Сплошные линии – результаты расчета при $\bar{b}=1.75$ (а); $\bar{b}=1.1$ (б, в). Штриховые линии – начальный наклон зависимостей $B(H)$, штрихпунктирные линии – экстраполяция законом (27) результатов экспериментов (•, Δ, □, ○) по измерению ДЛП [3]. Пунктирные части зависимостей 1–3 соответствуют области значений H , где приближение (15) становится несправедливым

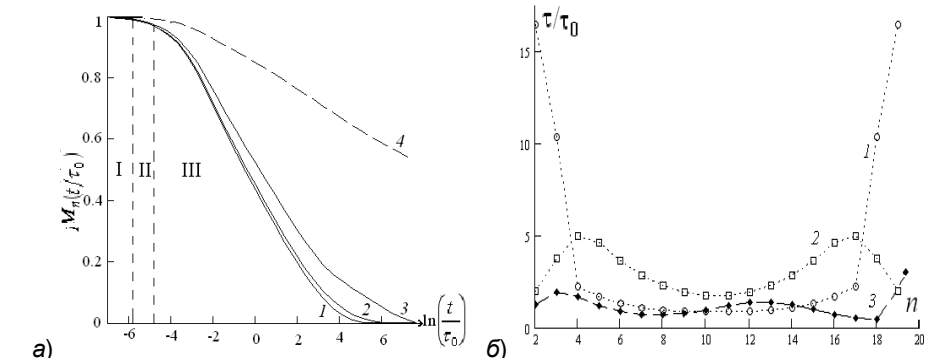
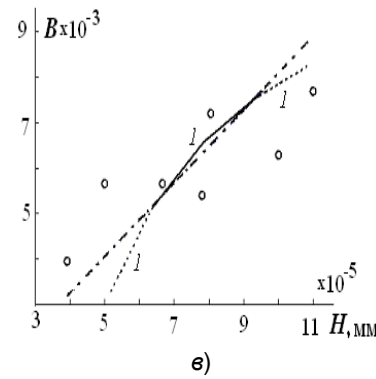


Рис. 21. а – временные зависимости корреляционной функции $M_n(t)$ для центральных сегментов цепей ($n = 10$) в большой $2d$ -системе (4) и $2d$ -слое из цепей конечной длины ($N = 20$); б – зависимости отношения τ/τ_0 – времен релаксации выделенного сегмента цепи и вращательной диффузии отдельного сегмента от его положения (n) в цепи для “свободных” (1), “фиксированных” (2) и “полусвободных” (3) граничных условий. Параметры внутри- и межцепных взаимодействий $a = 4$, $b = 1$.

В связи с тем, что процесс ДР в разбавленных растворах гребнеобразных гомологов ряда ПМА – n [7] обусловлен в основном локальным движением полярной группы $C=O$, расположенной около основной цепи (рис. 22а), на основе модели $2d$ -слоя (рис. 14б) с “полусвободными” граничными условиями (25е) из выражения (9) для функции $M_n(t)$ рассчитаны времена релаксации первого сегмента ($n = 1$) в зависимости от длины цепей (N) (рис. 22б). При выборе значений параметра внутрицепных взаимодействий a в таблице 4 учтено, что добавление алкильного радикала к сложноэфирной группе ряда ПМА – n (рис. 22а) приводит к увеличению жесткости цепей на изгиб [7].

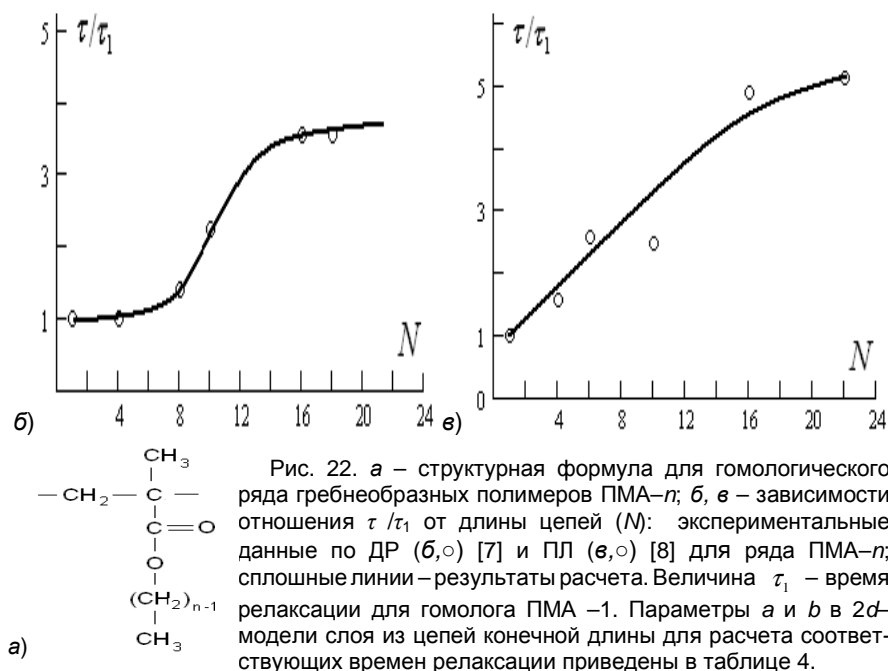


Таблица 4

Параметры $2d$ -модели слоя (N, a, b) для расчета времен релаксации полимеров ряда ПМА– n в толуоле (методы ДР и ПЛ) при $t = 25^\circ C$.

Полимер	ПМА-1	ПМА-4	ПМА-8	ПМА-10	ПМА-16	ПМА-18	ПМА-22
N	1	4	8	10	16	18	22
a	1	3.8	6.5	6.7	7	7.2	8
b (ДР)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	0.6	0.4
b (ПЛ)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	1.0

Для интерпретации экспериментальных данных по изучению методом ПЛ [8] локальной подвижности в разбавленных растворах гребнеобразных полимеров ряда ПМА– n (рис. 22е) из временного поведения автокорреляционной функции квадрупольного параметра порядка $K_n(t)$ (см. формулу (9)) для $2d$ -модели слоя с “полусвободными” концами (25е) рассчитаны времена релаксации для второго сегмента цепи ($n = 2$), т.к. метки – антрилацилосиметановые группы – в этих полимерах также находились вблизи основной цепи (после группы $C=O$ в боковой цепи) [8]. В таблице 4 также приведены значения параметров этой модели для расчета времен релаксации ПЛ для ряда ПМА– n .

Таким образом, результаты расчета, приведенные в данной работе, и экспериментальные зависимости $\tau(N)$, полученные методами ДР и ПЛ [7,8] для полимеров ПМА– n , находятся в достаточно хорошем соответствии и подтверждают эффекты существенного замедления молекулярной подвижности при удлинении боковых цепей. При этом времена локальных движений цепей резко возрастают (примерно в 5 раз) стремясь к насыщению (в области $N \sim 20$) для обоих методов. Эти эффекты связаны с возникновением упорядоченных структур уже в разбавленных растворах гребнеобразных полимеров [10].

ВЫВОДЫ

1. Разработана теория равновесных и динамических свойств двумерных ($2d$) и трехмерных ($3d$) частично упорядоченных полимерных систем с различными типами ориентационного порядка и кинетических единиц цепей, позволяющая установить взаимосвязь между параметрами жесткости цепей на изгиб, локальных межцепных ориентационных взаимодействий и, соответственно, характеристиками ближнего и дальнего порядка, среднеквадратичными размерами цепей, с одной стороны, и их релаксационными свойствами, с другой стороны. Определены границы применимости данной теории.
2. С помощью теории и метода компьютерного моделирования Монте–Карло установлено, что в достаточно больших $2d$ - и $3d$ -многоцепных системах при изменении температуры происходят переходы из изотропного состояния в состояние с различными типами порядка. Определены зависимости характеристик этих переходов (температуры T_c , параметров порядка) от жесткости цепей на изгиб и анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий.

Теоретические расчеты параметра дальнего порядка от температуры для модифицированной модели из гибких единиц хорошо описывают экспериментальные температурные зависимости параметра дипольного порядка в полимерных электретьных пленках.

3. Установлено, что в протяженных полимерных системах с понижением температуры происходит рост параметров ближнего и дальнего порядка, среднеквадратичных размеров цепей, что приводит к увеличению (в $2d$ -системах) или уменьшению (в $3d$ -системах) соответствующих времен релаксации для крупномасштабных движений цепей. В $3d$ -системах вследствие существования дальнего порядка возникает анизотропия размеров цепей, и соответственно, времен их поступательных и ориентационных движений относительно оси порядка. Анизотропия увеличивается с ростом упорядоченности и масштаба движений цепей.
3. Определены характеристики ближнего и дальнего порядка дипольного и квадрупольного типа в достаточно малых полимерных $2d$ - и $3d$ -системах с различной структурой (доменах, слоях и пленках), находящихся в растворе, расплаве или в сетке. Расчеты параметров порядка для этих систем согласуются с экспериментальными данными по изучению упорядоченности методом ЯМР и данными моделирования методом молекулярной динамики в гребнеобразных и шитых полимерах.
5. Разработана теория ориентационного упорядочения в монослойных пленках и поверхностных структурах в полимерных пленках различной толщины. Расчеты ориентационных корреляционных функций, параметра дальнего порядка в зависимости от длины сегмента Куна, а также коэффициента ДЛП от толщины пленок находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными оптическими методами (рассеяния света и ДЛП) для моно- и полислойных пленок различных полимергомологов.
6. Временные зависимости функций локальной релаксации ориентационного порядка чувствительны к типу и степени упорядоченности цепей в достаточно больших и конечных полимерных системах, которая приводит к увеличению характерных времен релаксации (в $2d$ -системах) или, наоборот, к их уменьшению (в $3d$ -системах). Рост упорядоченности в $2d$ -слоях из цепей

конечной длины приводит к увеличению времен локальных движений сегментов цепей, что подтверждается экспериментальными данными, полученными методами ДР и ПЛ по изучению внутримолекулярной подвижности в разбавленных растворах гребнеобразных ЖК полимеров и результатами моделирования в двумерных сетках методом молекулярной динамики.

Цитируемая литература

1. Готтлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
2. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
3. Павлов Г.М. Молекулярная гидродинамика и оптика природных и синтетических полисахаридов: Дисс. ... докт. физ-мат. наук. Спб.: СпбГУ, 2004. 271 с.
4. Егоров Е.А., Жиженков В.В. Молекулярная динамика и упрочнение жидкокристаллических полимеров // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 914.
5. Усманов Т.И., Ашуров Н.Ш., Рашидова С.Ш. Изучение полисахаридов и их водорастворимых производных методом импульсного ЯМР // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1570–1573.
6. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А. Полимерные диэлектрики. Спб.: Книжный Дом, 2005. 118 С.
7. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Шибеев В.П. Внутримолекулярная подвижность и конформационное поведение макромолекул гребнеобразных полимеров при наличии ассоциации в боковых цепях // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 658–662.
8. Ануфриева Е.В., Фрейдзон Я.С., Шибеев В.П., Платэ Н.А. Внутримолекулярная подвижность поли-*n*-алкилметакрилатов // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 586-592.
9. Aoki K.M., Tabe Yu., Yamamoto T., Yoneya M., Yokoyama H. Molecular Dynamics Simulations of Smectic C Phase Appearing in Langmuir Monolayers // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. V. 413. № 2. P. 151–159.

10. *Неелов И.М., Даринский А.А., Балабаев Н.К., Sundholm F.* Молекулярная динамика двумерной полимерной сетки. 1. Структура и равновесные свойства. 2. Динамические свойства // *Высокомолек. соед.* А. 1998. Т.40. № 7. С.675–681; № 12. С.1963–1972.
11. *Barmatov E.B.* Effect of the Tail–Group Length and Degree of Polymerization on the Order Parameter of Side–Chain LC Polymethacrylates Containing Phenylbenzoate Mesogenic Groups // *J. of Polymer Science.* А. 2002. V.40. № 8. P. 2044-2048.
12. *Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* Ядерная магнитная релаксация в сшитых полифторлкрилатах. Локальный ориентационный порядок в боковых цепях // *Высокомолек. соед.* А.1997. Т.39. №12. С.2005–2010.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г.* Ориентационный порядок и времена релаксации двумерных моделей полимерных систем с межцепным взаимодействием // *Высокомолек. соед.* А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521-2528.
2. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* Упорядоченность и релаксационные свойства двумерных и трехмерных полимерных систем с межцепным ориентационно-деформационным взаимодействием // *Высокомолек. соед.* 1985. А. Т.27. № 2. С. 312-319.
3. *Баранов В.Г., Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* Флуктуации ориентации и трансляционная подвижность полимерных цепей вблизи состояния полного порядка // *Высокомолек. соед.* А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620-2624.
4. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* Времена релаксации поперечных релаксационных процессов и локальная ориентационная подвижность полимерных цепей вблизи состояния полного порядка // *Высокомолек. соед.* Б.1987. Т.29. №11. С. 822-826.
5. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я.* Статистические свойства протяженных ориентационно-упорядоченных трехмерных полимерных систем (модель планарных цепей) // *Высокомолек. соед.* А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411-1416.
6. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* Флуктуационные изгибные свойства упорядо-

- ченных доменов с конечным числом цепей в сечении // *Высокомолек. соед.* А.1988. Т. 30. № 12. С. 2561-2566.
7. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я.* Локальные и кооперативные релаксационные свойства протяженных трехмерных ориентационно упорядоченных полимерных систем (модель планарных цепей) // *Высокомолек. соед.* А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1013-1019.
8. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* Межцепной ориентационный порядок в трехмерных слоевых доменах // *Высокомолек. соед.* А.1990.Т. 32.№ 9. С.1455-1460.
9. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* Теория ориентационного упорядочения в двумерных многоцепных полимерных системах с дипольным взаимодействием // *Высокомолек. соед.* А. 1992. Т. 34. № 11. С.157-166.
10. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Солоухин В.А.* Ориентационное упорядочение в двумерной полимерной системе с дипольным взаимодействием. Метод самосогласованного среднего поля // *Высокомолек. соед.* А. 1996. Т.38. № 4. С. 694-700.
11. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г.* Переход в упорядоченное состояние в двумерной многоцепной полимерной системе с ориентационным взаимодействием // *Высокомолек. соед.* А. 1996. Т. 38. № 4. С.650-656.
12. *Максимов А.В., Максимова О.Г.* Фазовый переход в двумерных полимерных ЖК с дипольными межмолекулярными взаимодействиями // *Оптический журнал.* 1997. Т. 64. № 5. С.46-50.
13. *Максимов А.В., Солоухин В.А.* Ориентационное упорядочение макромолекул на поверхности в самосогласованном молекулярном поле с дипольной симметрией // *Оптический журнал.* 1997. Т. 64. № 5. С. 41-45.
14. *Maximov A.V., Soloukhin V.A.* Orientational Ordering of Macromolecules on a Surface in a Molecular Field with Dipole Symmetry // *J. Opt. Technology.* 1997. V.64. № 5. P. 437-441.
15. *Maximov A.V., Maximova O.G.* Phase Transition in Two-Dimensional Polymeric Liquid Crystals with Dipolar Intermolecular Interactions. // *J. Opt. Technology.* 1997. V. 64. № 5. P. 442-445.
16. *Maximov A.V., Gotlib Yu.Ya., Maximova O.G., Vanjugina S.S., Korovkina T.V.*

- The Susceptibility to Orientational Ordering of Two-Dimensional Polymer Systems Depending on the Type of Extending Deformation. In Book Progress and Trends in Rheology, 5-th European. Rheol. Conference. Portoroz, Slovenia, 1998. P.234–235.
17. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Максимова О.Г., Егорова Е.М. Сопоставление ориентационных корреляционных функций для двумерных полимерных систем с межцепными ориентационными взаимодействиями и полимерных систем с объемными взаимодействиями // Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41. № 7. С.1130-1137.
 18. Maximov A.V., Maximova O.G. Large-Scale Relaxation Processes and Translational Mobility of Macromolecules in Orientational Ordered Polymer Systems // International Journal of Applied Mechanics and Engineering. 1999. V.4. SPI. P.79-84.
 19. Maximov A.V., Gotlib Yu.Ya. Soloukhin V.A. The Generation of Orientational Order in Two-Dimensional Systems in Polymer Self-Consistent Molecular Field. In Book Molecular Orientation in Polymers: Generation, Characterization, Application. Potsdam, Germany, 1999. P. 51-52.
 20. Maximov A.V., Maximova O.G., Gotlib Yu.Ya. Long-Scale Conformational Properties of Peptide Chains in β -Sheets // J. Molecular Modeling. 2001. № 7. P.413-421.
 21. Maximov A.V., Shevchenko S.S., Maximova O.G., Gotlib Yu.Ya. Nano-Scaled Intrachain Ordering and Dynamics in Two-Dimensional Orientational Polymer Domains // Macromolecular Symposia. 2001. V.175. № 1. P. 309-320.
 22. Максимов А.В., Максимова О.Г. Описание ориентационного порядка в двумерных полимерных системах с помощью анизотропной модели Вакс-Ларкина // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1476-1485.
 23. Maximov A.V., Shevchenko S. S., Maximova O. G. The Local Order and Mobility in Polymer Films Generated by Orientation Drawing // International Journal of Applied Mechanics and Engineering. 2003. V.8. SPI. P. 339-345.
 24. Максимова О.Г., Максимов А.В. Фазовые переходы в двумерных полимерных системах с ближним внутри- и межцепным ориентационным порядком // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2042-2052.

25. Maximov A.V., Shevchenko S.S. High-Frequency Relaxation of Dipolar Order in Two-Dimensional Polymer Layers. In Book Advances in Rheology and its Applications. 2005. P. 643-646.
26. Максимов А.В., Максимова О.Г., Федоров Д.С. Теория упорядочения полимерных систем с ориентационно-деформационными взаимодействиями в приближении среднего поля // Высокомолек. соед. А. 2006. Т.48. № 7. С.1151-1165.
27. Максимов А.В. Теория упорядочения трехмерных полимерных систем с локальными ориентационно-деформационными взаимодействиями // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 891-904.
28. Максимов А.В., Павлов Г.М. Молекулярный ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных пленок // Высокомолек. соед. А. 2007. Т.49. № 7. С. 1239-1249.
29. Максимов А.В. Переход от двумерного к трехмерному поведению в анизотропных полимерных слоях // Высокомолек. соед. А. Т. 50. 2008. № 3. С.518–530.
30. Gotlib Yu.Ya., Maximov A.V., Shevchenko S.S., Orientational Order in the Chains in Comb-Like and Cross-Linked Polymers In Book Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, 6-th Intern.Symp. St.– Petersburg. 2008. P. 59.
31. Максимов А.В., Герасимов Р.А. Анизотропные модели полимерных сегнетоэлектриков // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 7. С.1292–1296.
32. Кушева И.В., Максимов А.В. Корреляции ориентации частиц в монослойных пленках // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1272–1273.
33. Maksimov A.V., Pavlov G. M., Kusheva I. V. Orientation Order in Nano-Layers of Casted Polymer Films // Langmuir. 2009. V.25. № 16. P. 9085–9093.
34. Кушева И.В., Максимов А.В., Гронская О.О. Физические методы исследования полимерных покрытий листового металлопроката // Вестник ЧГУ. Череповец. Т. 24. № 1. С. 120–123.
35. Maksimov A.V., Pavlov G. M., Maksimova O.G. and Kusheva I.V. Correlation Functions and Optical Effects in Surface Layers of Polymer Films // Ferroelectrics. 2010. V. 398. P. 122–127.
36. Максимов А. В., Кушева И. В., Максимова О.Г. Корреляционные функции и оптические эффекты в поверхностных слоях полимерных пленок // Кристаллография. 2010. Т.55. № 5. С. 903–905.