

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

№ 9

1976

УДК 541.64:539.199

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНОЙ ЖЕСТКОСТИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

A. M. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина

Методом моделирования цепи на кубической решетке рассмотрено влияние жесткости цепи на ее адсорбцию. Взаимодействие полимер – сорбент учитывалось приписыванием энергии $-\varepsilon$ каждому звену, попавшему на плоскую сорбирующую поверхность. Объемные взаимодействия между звеньями не рассматривались. Показано, что в области энергий, меньших некоторого критического значения $-\varepsilon < -\varepsilon_c$, термодинамические характеристики сорбированной цепи совпадают с характеристиками клубкообразной цепи в объеме. В этой области число контактирующих с поверхностью звеньев мало и не зависит от длины цепи. Напротив, в области сильных взаимодействий с сорбентом $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ цепь выкладывается на поверхность протяженными участками, так что число контактирующих звеньев пропорционально контурной длине цепи. В точке $\varepsilon = \varepsilon_c$ полимерная цепь претерпевает фазовый переход второго рода, характеризующийся разрывом второй производной от свободной энергии. Обсуждается зависимость ε_c от термодинамической жесткости и вид фазовой диаграммы системы. Рассматривается качественный ход изотермы сорбции в различных областях фазовой диаграммы.

Изучение взаимодействия изолированной макромолекулы с твердой поверхностью существенно для понимания поведения биологически активных полимеров на мембранных, процесса формирования пограничного слоя в наполненных полимерах, многих вопросов хроматографии, адгезии и т. д. [1–4]. Строгое теоретическое рассмотрение адсорбции полимеров удается провести лишь для изолированной гауссовой цепи, а именно, в модели случайных блужданий на регулярных решетках [5–8], когда часть пространства ограничена непроницаемой плоскостью.

Цель настоящей работы – рассмотреть влияние ближнего порядка в полимерах на их адсорбцию на плоской поверхности. Для этого использовали метод моделирования полимерной цепи на ЭВМ – метод Монте-Карло.

Метод моделирования. На кубической решетке случайным образом строили ансамбль цепей фиксированной степени полимеризации N . Первое звено всегда помещали на плоскость, так что все цепи имели, по крайней мере, один контакт с поверхностью. Каждое сорбированное звено, т. е. звено, контактирующее с плоскостью, выигрывало энергию $-\varepsilon$ (здесь и далее термодинамические величины измерены в единицах kT). Выигрышу энергии отвечало в реальных полимерах, например, образование водородной связи или вандерваальсового контакта между сорбентом и полимерной цепью. Добавление десорбирующего агента, разрушающего такие связи, описывается уменьшением величины $-\varepsilon$.

Рассчитывали случаи: *a*) транс-изомер (шаг вперед) и каждый из четырех гош-изомеров (шаг в сторону) равновероятны – статистический вес гош-изомера $g = \exp(-E_{гош}) = 1$; *b*) транс-состояние предпочтительнее $g = 1/4$; энергию гош-изомера отсчитывали от транс-состояния и шаг назад был запрещен; *c*) для сравнения с аналитическими теориями [6, 7] моделировали цепь случайных блужданий, в которой были равновероятны шаги в любом направлении, в том числе и назад. Статистические средние характеристики цепи для каждого значения $-\varepsilon$ получали путем усреднения по ансамблю цепей $\sim 10^4$ конфигураций. Процедуру построения [9, 10] проводили на ЭВМ. Число звеньев в цепях варьировали от $N=40$ до $N=200$, затем

результаты экстраполировали на бесконечно длинные цепи по зависимостям от $1/N$.

Термодинамические характеристики макромолекулы. По мере увеличения энергии притяжения $-\varepsilon$ к сорбирующей поверхности полимерная цепь связывается с ней все большим количеством звеньев, переходя от одного предельного состояния — свободного клубка в объеме, к другому — цепи, полностью выложенной на поверхности. Статистические суммы этих предельных состояний равны (в расчете на звено)

$$Z_1 = 1 + m_1 g \quad (1)$$

и

$$Z_2 = (1 + m_2 g) \exp(-\varepsilon), \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — число возможных гош-изомеров на каждом шаге для цепи в пространстве и на плоскости. При переходе полимерного клубка из трехмерного пространства в двухмерное, т. е. на поверхность, возрастают доля транс-изомеров и связанные с этим конформационная энтропия и энергия ближнего порядка меняются в пределах

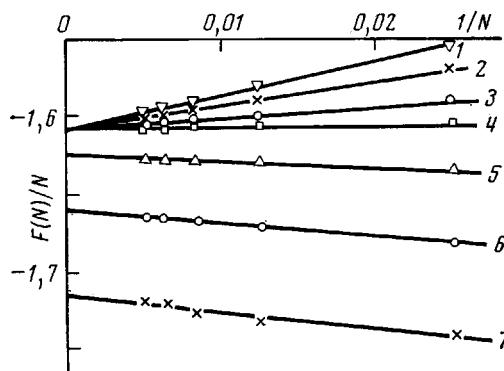


Рис. 1. Зависимость свободной энергии, приходящейся на звено, от числа звеньев в гибкой цепи (модель Б, $g=1$).

Значения параметра взаимодействия $-\varepsilon$ звена с плоскостью: 1 — $-0,2$; 2 — 0 ; 3 — $0,1$; 4 — $0,2$; 5 — $0,3$; 6 — $0,4$; 7 — $0,5$

тяжелия) каждое звено выигрывает энергию сорбции $-\varepsilon$, так что полная энергия звена в этом предельном состоянии равна $E_2 + \varepsilon$. В таблице приведены численные значения статистических сумм Z_i , свободных энергий $F_i = -\ln Z_i$, конформационных энергий E_i и энтропий S_i предельных состояний: свободного клубка в объеме ($i=1$) и полностью выложенной на плоскость цепи ($i=2$) для самопересекающейся цепи на кубической решетке. Рассмотрены случаи: А — шаг вперед запрещен (нет транс-изомеров, цепь четырех ходов); Б — $g=1$; шаг вперед и шаги вбок равновероятны (энергия транс- и гош-изомеров одинакова, цепь пяти ходов) и Б — $g=1/4$, случай полужесткой цепи (транс-состояние выгоднее, чем гош-, цепь пяти ходов). Приведены также данные для цепи случайных блуж-

вероятности гош- и транс-изомеров.

Очевидно, при полном выкладывании на поверхность (что возможно, строго говоря, лишь при бесконечно больших энергиях притяжения) каждое звено выигрывает энергию сорбции $-\varepsilon$, так что полная энергия звена в этом предельном состоянии равна $E_2 + \varepsilon$. В таблице приведены численные значения статистических сумм Z_i , свободных энергий F_i и энтропий S_i предельных состояний: свободного клубка в объеме ($i=1$) и полностью выложенной на плоскости цепи ($i=2$) для самопересекающейся цепи на кубической решетке. Рассмотрены случаи: А — шаг вперед запрещен (нет транс-изомеров, цепь четырех ходов); Б — $g=1$; шаг вперед и шаги вбок равновероятны (энергия транс- и гош-изомеров одинакова, цепь пяти ходов) и Б — $g=1/4$, случай полужесткой цепи (транс-состояние выгоднее, чем гош-, цепь пяти ходов). Приведены также данные для цепи случайных блуж-

Термодинамические характеристики предельных состояний — свободного клубка и полностью выложенной на плоскости макромолекулы — для цепи на кубической решетке

Модель	Клубок в объеме				Цепь на плоскости				$-\varepsilon_c$
	Z_1	F_1	E_1	S_1	Z_2	F_2	E_2	S_2	
A	4	-1,39	0	1,39	2	-0,69	0	0,69	$\ln(\sqrt{5}-1) \approx 0,21$
$B, g=1$	5	-1,61	0	1,61	3	-1,10	0	1,10	$\approx 0,2$
$g=1/4$	2	-0,69	0,69	1,38	3/2	-0,41	0,46	0,87	$\approx 0,2$
B	6	-1,79	0	1,79	4	-1,39	0	1,39	$\ln 5/4 \approx 0,18$

даний, когда цепь с равной вероятностью может идти по всем направлениям, в том числе и назад — модель В (шесть ходов).

На рис. 1 представлена рассчитанная нами свободная энергия в расчете на звено цепи в зависимости от степени полимеризации N при различных энергиях взаимодействия звена с поверхностью. Видно, что при всех энергиях взаимодействия — ε свободная энергия звена цепи $F(N)/N$ линейно зависит от $1/N$, т. е. описывается соотношением

$$F(N)/N = F + \delta F/N, \quad (7)$$

где свободная энергия звена бесконечно длинной цепи F и вклад концевых звеньев δF не зависят от N .

При энергиях взаимодействия меньше некоторого критического значения $-\varepsilon < -\varepsilon_c \approx 0,2$ величина F не зависит от ε и оказывается равной свободной энергии звена «свободной» неадсорбированной цепи $F_1 = -1,61$

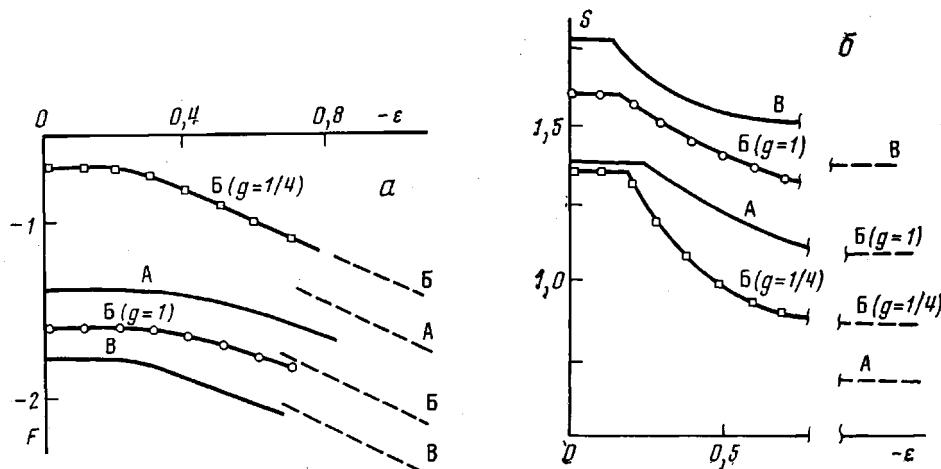


Рис. 2. Зависимость свободной энергии (а) и энтропии (б) звена в бесконечной цепи от параметра взаимодействия звена с поверхностью для моделей А, Б, В. Пунктир — предельные значения F и S для полностью сорбированных цепей

(таблица). Величина δF положительна и характеризует повышение свободной энергии концевых звеньев, близких к привязанному, из-за ограничения набора их конформаций сорбционной плоскостью. Отношение $\delta F/N$ стремится с ростом N к нулю, что означает термодинамическую эквивалентность свободной и привязанной цепей бесконечной длины в докритической области.

При энергиях выше критической $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ величина F в формуле (7) оказывается функцией $-\varepsilon$, убывая с ростом $-\varepsilon$, и вклад $\delta F(\varepsilon)$ концевых звеньев в $F(N)$ оказывается отрицательным, что указывает на их более сильное связывание с поверхностью. При $N \rightarrow \infty$ концевые эффекты и в этом случае исключаются.

На рис. 2, а представлен ход свободной энергии F звена цепи при росте энергии сорбции, на рис. 2, б — аналогичная зависимость для энтропии звена. Данные получены путем экстраполяции $F(N)/N$ к $N \rightarrow \infty$ (рис. 1).

Как видно из рис. 2, а, свободная энергия не зависит от энергии взаимодействия при всех энергиях, меньших критической $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ и меняется с ε в области $-\varepsilon > -\varepsilon_c$. Такой ход свободной энергии характерен при наличии в системе фазового перехода. Для модели случайных блужданий на кубической решетке (модель В) существование фазового перехода второго рода в точке $-\varepsilon_c = \ln 5/6 = 0,18$ было строго показано в [6]. С другой стороны, в случае предельно гибких цепей (модель А) фазовый переход происходит в точке $-\varepsilon_c = \ln(\sqrt{5}-1) \approx 0,21$ [6]. Как видно из рис. 2, а, введение жесткости в цепи не меняет характера перехода.

На рис. 2 показано, что в докритической области $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$ термодинамические функции привязанной бесконечно длинной цепи совпадают с соответствующими термодинамическими функциями свободного клубка (таблица). В закритической области $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ свободная энергия и энтропия меняются с ростом $-\varepsilon$, и асимптотически стремятся к характеристикам цепи, лежащей на плоскости всеми своими звеньями. При этом в жесткой цепи приближение к асимптотическим значениям свободной энергии и особенно конформационной энтропии осуществляется в более узком

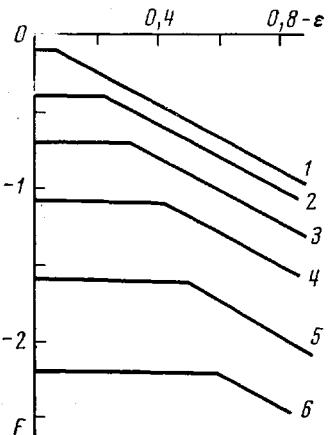


Рис. 3

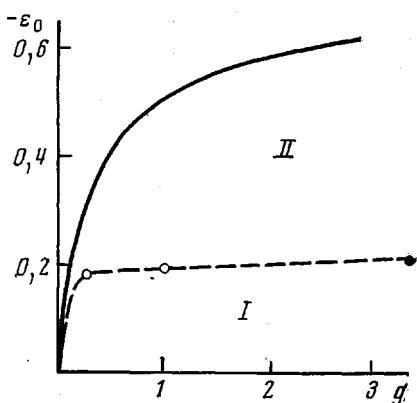


Рис. 4

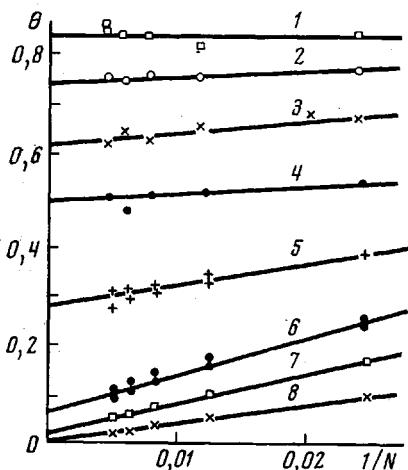


Рис. 5

интервале изменения энергии сорбции. При $-\varepsilon \approx 0,7$ энтропия жесткой цепи практически совпадает с энтропией цепи на плоскости, что указывает на почти полное связывание всех звеньев цепи; в гибких цепях энтропия заметно превышает предельное значение, и, следовательно, цепь не является полностью связанной.

Рассмотрим теперь теоретические зависимости свободной энергии звена на цепи F от энергии контакта $-\varepsilon$ для двух предельных состояний — клубка в объеме и на плоскости. Из рис. 3 видно, что с ростом жесткости, т. е. с увеличением выгодности транс-изомеров, точка $-\varepsilon_0$ пересечения прямых $-F_1$ и $-F_2$ смещается в сторону малых энергий адсорбции, стремясь к $-\varepsilon_0 = 0$. Поскольку свободная энергия системы не может быть больше сво-

Рис. 3. Свободные энергии предельных состояний (клубка и полностью сорбированной цепи) как функции энергии контакта для макромолекул различной жесткости при $g=1/32$: (1), $1/8$ (2), $1/4$ (3), $1/2$ (4), 1 (5) и 2 (6)

Рис. 4. Теоретическая зависимость $-\varepsilon_0$ от жесткости цепи (пунктир — зависимость $-\varepsilon_c$ от g); светлые кружки — расчет по Монте-Карло; темный — теория для $g \rightarrow \infty$

Рис. 5. Доля сорбированных звеньев в гибкой цепи (модель Б; $g=1$) в зависимости от длины цепи при параметре взаимодействия $-\varepsilon = 0,7$ (1), 0,6 (2), 0,5 (3), 0,4 (4), 0,3 (5), 0,2 (6), 0,1 (7), -0,1 (8)

бодной энергии предельных состояний, кривая свободной энергии макромолекулы с заданным g должна лежать не выше соответствующей ломаной (рис. 3). Очевидно поэтому критическая энергия $-\varepsilon_c$ должна быть не больше энергии $-\varepsilon_0$, т. е. с ростом жесткости величина ε_c должна убывать, стремясь к нулю. Из условия $-F_1 = -F_2$ получаем связь энергии $-\varepsilon_0$ с параметром жесткости g

$$-\varepsilon_0 = \ln[(1+m_2g)/(1+m_1g)] \quad (8)$$

На рис. 4 приведена зависимость $-\varepsilon_0$ от g , там же приведены значения $-\varepsilon_c$, полученные нами для цепей с $g=1$ и $1/4$, а также значение $-\varepsilon_c$, для модели А ($g \rightarrow \infty$). Как видно, следует ожидать заметного уменьшения $-\varepsilon_c$ для жестких цепей с $g < 0,1$.

Изображенная на рис. 4 зависимость ε_c от g представляет собой фазовую диаграмму состояний адсорбированной макромолекулы. В области I (область отсутствия сорбции) свободная энергия «привязанной» и «свободной» цепей совпадают. В этой области, как будет показано ниже, доля сорбированных звеньев для бесконечно длинной цепи равна нулю. Область II отвечает адсорбированному состоянию цепи — макромолекула более или менее сильно связана с поверхностью, располагаясь на ней сравнительно длинными участками.

Степень сорбции макромолекулы. Рассмотрим степень сорбции макромолекулы θ , т. е. среднюю долю звеньев, находящихся в непосредственном контакте с плоскостью

$$\theta = \langle N_s \rangle / N = \partial F(N) / \partial \varepsilon, \quad (9)$$

где $\langle N_s \rangle$ — среднее число звеньев на сорбирующем плоскости. Величина θ связана с вкладом энергии сорбционных контактов в среднюю энергию макромолекулы

$$E(N) = \varepsilon \partial F(N) / \partial \varepsilon = N \varepsilon \theta \quad (10)$$

На рис. 5 приведена зависимость степени сорбции от $1/N$ для гибких цепей Б ($g=1$) при различных значениях параметра взаимодействия $-\varepsilon$. Видно, что степень сорбции олигомеров всегда больше, чем у полимеров с большим N , причем $\theta(N)$ отлично от нуля при любых конечных N . Предельные значения, экстраполированные на бесконечно длинные цепи, обращаются при $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$ в нуль, в то время как при $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ величина $\theta(N)$ стремится к некоторому предельному значению, отличному от нуля. Это означает, что в докритической области $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$ число звеньев $\langle N_s \rangle$, находящихся на плоскости, не зависит от N . Лишь, начиная с энергии $-\varepsilon_c$, число контактирующих звеньев или групп растет пропорционально длине цепи, так что величина $\langle N_s \rangle / N$ остается конечной и зависящей от ε . Существование точки $-\varepsilon = -\varepsilon_c$, в которой θ , а следовательно и первая производная от свободной энергии по ε (или соответственно по $1/T$), строго обращается в нуль, доказывает существование в системе фазового перехода второго рода. Величина $\partial^2 F / \partial \varepsilon^2 \sim \partial E / \partial \varepsilon \sim \partial \theta / \partial \varepsilon$, аналогичная теплоемкости, претерпевает в точке $-\varepsilon_c$ конечный скачок, как это видно из рис. 5.

Зависимость степени сорбции от $-\varepsilon$ в бесконечно длинных цепях различной жесткости показана на рис. 6, а (в используемом методе моделирования непосредственно рассчитывалось отношение $\langle N_s \rangle / N$ и затем проводилась экстраполяция по $1/N$ к бесконечности, как на рис. 5).

Как уже отмечалось выше, с ростом жесткости цепи переход обостряется, так что при любой энергии сорбции, больше критической, степень сорбции жесткой цепи больше, чем гибкой. Для модели Б ($g=1/4$) при $-\varepsilon \approx 0,6-0,7$ переход оказывается практически завершенным, что полностью коррелирует с выводом, сделанным на основании данных по свободной энергии и энтропии цепи. Поведение степени сорбции θ от ε аналогично поведению параметра дальнего порядка η^2 от температуры в теории бинарных сплавов [11]. Это связано с тем, что степень сорбции представляет собой долю звеньев, перешедших из полностью беспорядочного

состояния в объеме в сорбированное, упорядоченное состояние на двумерной поверхности (цепь, блуждающая в двумерном пространстве, имеет меньшую энтропию и, следовательно, более упорядочена, чем цепь в объеме).

На рис. 6, б степень сорбции представлена в зависимости от константы равновесия $S = Z_2/Z_1$. Видно, что критическое значение S_c заметно возрастает с ростом жесткости: $S_c \approx 0,72$ и $0,9$ для цепей с $g=1$ и $1/4$ (модель Б) соответственно.

Изотерма сорбции. До сих пор мы рассматривали поведение привязанной к поверхности цепи в зависимости от энергии сорбции. Рассмотрим теперь поведение раствора макромолекул в присутствии сорбирующей

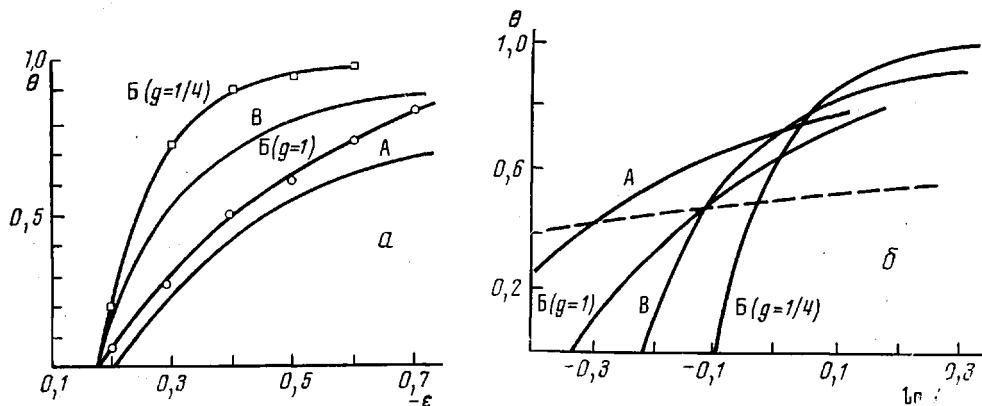


Рис. 6. Доля сорбированных звеньев в цепях бесконечной длины и различной жесткости в зависимости от энергии взаимодействия с поверхностью (а) и от константы равновесия (пунктир – некооперативное связывание) (б)

поверхности при фиксированной энергии сорбции. Будем для простоты считать, что все макромолекулы при адсорбции занимают в среднем равные участки поверхности (размеры этих участков, вообще говоря, зависят от энергии сорбции). Тогда степень заполнения поверхности описывается обычной изотермой сорбции

$$\alpha = n_s/n_{\max} = nK(N)/[1+nK(N)], \quad (11)$$

где n_s – поверхностная концентрация полимера, а n_{\max} – максимально возможное значение этой величины. Переходя от объемной концентрации n цепей в растворе к весовой концентрации $c=nM$ (M – молекулярная масса цепи), имеем

$$\alpha = c_s/c_{\max} = cM^{-1}K(N)/[1+cM^{-1}K(N)] \quad (12)$$

Константа сорбции $K(N) = A(N) \cdot \exp[-\Delta F(N)]$ описывает равновесие между цепями, свободно плавающими в объеме, и сорбированными, скрепившимися с поверхностью. Фактически уравнение (12) отражает тот факт, что любая макромолекула, приблизившаяся к поверхности, вступает с ней в сорбционный контакт, выигрывая (или проигрывая) свободную энергию $\Delta F(N)$. При этом предполагается, что сорбционное взаимодействие возможно лишь при наличии на поверхности некоторой свободной площадки, одинаковой для всех макромолекул и определяемой только размерами цепи, т. е. M . Предэкспоненциальный множитель $A(N)$ определяется числом возможных «посадок» цепи на поверхность. Очевидно, в случае больших энергий сорбции $-\varepsilon > -\varepsilon_c$, когда макромолекула скреплена с поверхностью более или менее значительным числом своих звеньев, величина $A(N) \sim 1$. С другой стороны, в докритической области $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$

цепь касается поверхности одним или несколькими звеньями, образуя плавающие над плоскостью «хвосты». В этом случае $A(N) \sim N$.

Из уравнения (12) имеем

$$1/c_s = 1/c_{\max} + M/(c_{\max} K(N)c), \quad (13)$$

что позволяет из концентрационной зависимости c_s , экспериментально определить площадь, занимаемую одной макромолекулой $P_0 = PM/c_{\max}$ (величину поверхности сорбента P обычно удается определить другими методами) и величину $\Delta F(N) = -\ln K(N)$. Далее по температурной зависимости $\Delta F(N)$ можно найти энергию взаимодействия полимер — сорбент.

Рассмотрим качественно ход изотермы сорбции при различных энергиях сорбции. Из проведенного выше рассмотрения следует, что в области $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$ термодинамические характеристики сорбированной цепи совпадают с характеристиками клубка в объеме, и величина $\Delta F(N) \approx \delta F_1$ не зависит от длины цепи; вне зависимости от N цепь связана с поверхностью конечным числом звеньев и представляет собой «шлейф», парящий над поверхностью; соответственно $K(N) \sim N$. Поэтому в данной области степень заполнения поверхности не будет зависеть (или слабо зависит) от молекулярной массы сорбируемых цепей. С другой стороны, при энергиях сорбции, больших $-\varepsilon > -\varepsilon_c$, изменение свободной энергии цепи пропорционально числу звеньев в ней

$$\Delta F(N) \approx N \Delta F + \delta F_2, \text{ а величина } K(N) \sim \exp(-FN).$$

Вследствие этого появляется сильная молекулярно-массовая зависимость α от c , причем из-за почти экспоненциального характера этой зависимости α близко к единице при крайне малых c (для $N \gg 1$).

Величина $\Delta F(N)$ определяется также отношением времен адсорбции τ_1 и десорбции τ_2 макромолекулы

$$\tau_2/\tau_1 = \exp[\Delta F(N)] \quad (14)$$

Как следует из полученных данных, в области $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$ отношение времен не зависит от молекулярной массы и определяется только ε . Однако, начиная с некоторой температуры или некоторой критической концентрации десорбирующего агента $-\varepsilon > -\varepsilon_c$, когда $\Delta F(N) \sim N\varepsilon$, время десорбции экспоненциально растет с увеличением N . Экспериментально это может проявляться какявление «не обратимости адсорбции» для полимеров достаточно больших молекулярных масс.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
3. Сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1971.
4. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка» 1967.
5. E. A. DiMarzio, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 47, 1980, 1967.
6. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965.
7. R. J. Rubin, J. Res. Natl. Bur. Standards, B69, 301, 1965.
8. C. A. Hoeve, E. A. DiMarzio, P. Peyzer, J. Chem. Phys., 42, 2558, 1965.
9. J. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.
10. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
11. Т. Хилл, Статистическая механика, Изд-во иностр. лит., 1960, гл. 7.