

АДСОРБЦИЯ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ С НЕАЛЬТЕРИРУЮЩИМИ ДИПОЛЬНЫМИ МОМЕНТАМИ

*A. M. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина,
А. А. Горбунов*

Рассмотрена адсорбция на заряженной плоскости изолированных цепей с неальтерирующими дипольными моментами. Показано, что адсорбция таких макромолекул происходит скачкообразно, путем фазового перехода первого рода. Получена фазовая диаграмма системы для случаев, когда цепь может сорбироваться разными концами и когда она прищата к сорбенту своим определенным концом. Приведены точные формулы для свободной энергии, доли сорбированных звеньев и перпендикулярной составляющей дипольного момента для бесконечно длинных цепей в зависимости от энергии сорбции и величины зарядов на сорбенте. Обсуждается поведение на заряженных сорбентах полимеров конечной длины.

Взаимодействие изолированной макромолекулы с плоской поверхностью — адсорбция полимеров — рассматривалось в большом числе теоретических и экспериментальных работ [1, 2]. Как показано в [3], процесс адсорбции носит характер фазового перехода второго рода. В области энергий сорбции, меньших некоторой критической $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ (например,

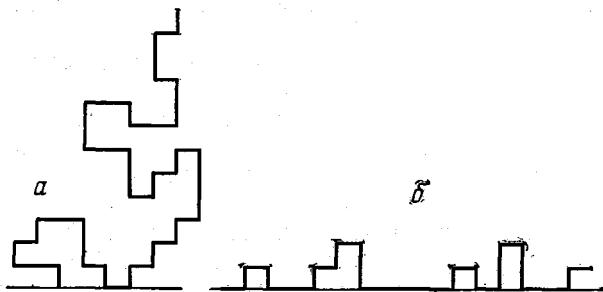


Рис. 1. Типичная конфигурация модельной адсорбированной цепи:

a — при малых энергиях взаимодействия ($< -\varepsilon_c$); *б* — в области сильных взаимодействий ($> -\varepsilon_c$)

при высоких температурах или при наличии больших количеств десорбующего агента), макромолекула независимо от своей длины взаимодействует с поверхностью лишь несколькими звеньями; типичная конфигурация схематически изображена на рис. 1, *a*. Когда энергия взаимодействия звеньев макромолекулы с сорбующей поверхностью становится значительной $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ (при удалении десорбента), полимерная цепь выкладывается на поверхность протяженными кусками, чередующимися с петлеобразными участками (рис. 1, *б*).

Во всех существующих теориях предполагалось, что адсорбционное взаимодействие наступает лишь при непосредственном сближении звеньев

цепи с поверхностью, т. е. при локальном контакте звено макромолекулы — сорбирующий центр подложки. Такое представление справедливо при короткодействующих силах взаимодействия полимер — сорбент типа вандерваальсовых или водородных связей. В то же время в ряде сорбентов (силикагель, ионообменные смолы и др.) содержатся группы, способные к ионизации, так что при определенных условиях (соответствующем pH раствора) на поверхности сорбента возникают заряды, порождающие электрическое поле, с которым могут взаимодействовать дипольные моменты полимерной цепи (и заряженные группы в ионизирующихся полимерах).

Таким образом, адсорбция полимеров на заряженных сорбентах определяется двумя типами взаимодействий — взаимодействиями при непосредственном контакте полимера с сорбентом и взаимодействиями с далекими зарядами сорбента через электростатическое поле. Очевидно, первый тип взаимодействий можно, по-прежнему, описать величиной некоторой сорбционной энергии — ε . С другой стороны, взаимодействие через поле определяется как плотностью поверхностных зарядов на сорбенте, так и характером заряженных групп сорбирующейся макромолекулы.

В данной работе мы рассмотрим сорбцию макромолекулы в целом нейтральной, но обладающей неальтернирующими дипольными моментами, направленными вдоль по цепи. Такая ситуация характерна, в частности, для макромолекул полипептидов, некоторых производных целлюлозы, полипропиленоксида и др.

Поскольку ориентирующее влияние поля существенно лишь при энергиях диполей U , сравнимых с kT , оценим величину U для случая диполя $p \approx 1$ дебаю вблизи бесконечной плоскости с равномерно распределенными зарядами. При плотности зарядов $\sigma \approx 1e/100 A^2$ (e — заряд электрона) напряженность поля $E = 2\pi\sigma$ направлена по нормали и составляет $\sim 10^8$ в/см. Соответственно $U = (pE)$ оказывается порядка 10 ед. kT (далее будем выражать все энергетические величины в единицах kT).

Наличие в растворе противоионов оказывает экранирующее действие, так что вдали от поверхности поле в значительной степени ослабляется и, наконец, исчезает. Очевидно, однако, что для процесса адсорбции существенны поля лишь в приповерхностном слое порядка размеров молекулы, где поля еще велики. Разумеется, электростатические поля можно создать, поместив образец между заряженными пластинками, но такие поля во всем объеме образца вряд ли достигнут величины, больше нескольких киловольт на сантиметр. В то же время в биологических объектах (мембрanaх, нейронах) измеренная величина $E \sim 10^5 - 10^6$ в/см [4].

Рассмотрим качественно, какие эффекты следует ожидать при адсорбции электрически активных полимеров на заряженной плоскости, т. е. в электрическом поле, нормальном к поверхности сорбента. В этом случае энергии сорбированных и петлеобразных участков не зависят от поля, поскольку в сорбированных участках диполи ориентированы перпендикулярно полю и $U = pE \cos(p\hat{E}) = 0$, а в петлях по полю и против него направлено одинаковое число диполей. Таким образом, единственным электрически активным участком цепи является ее «хвост» — конец цепи, не попавший на поверхность сорбента (предполагается, что начало цепи жестко сцеплено с поверхностью).

Как показано в работе [5], при адсорбции на незаряженных сорбентах, т. е. в отсутствие поля, доля звеньев цепи в хвосте макромолекулы исчезающе мала при энергиях сорбции, больших критической ($-\varepsilon > -\varepsilon_c$). Напротив, в докритической области ($-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$) в хвостах находится значительная часть всех звеньев цепи. В случае заряженных сорбентов появляющееся электрическое поле резко увеличит выгодность этих «хвостовых» состояний цепи; в пределе очень сильных полей вся цепь вытянется вверх вдоль нормали к поверхности в нить. Поэтому следует ожидать, что вертикальное поле будет отрывать макромолекулу от сорбента; в то же время при больших силах сцепления полимера с сорбентом, когда

хвостовых участков в цепи практически нет, сорбированная макромолекула будет вести себя так, как если бы поля вообще не было.

Иначе говоря, адсорбция полимеров на обычном незаряженном сорбенте (без поля) представляет собой переход от состояния свободной цепи в объеме, т. е. «хвоста», в состояние цепи, выложенной на поверхности сорбента, причем эти состояния близки друг к другу и можно совершить непрерывный переход от одних к другим, постепенно меняя внешние условия. Создание зарядов на поверхности сорбента, приводящее к появлению вертикального электростатического поля, не меняет статистический вес сорбированного состояния; но зато делает более выгодным состояние, в котором цепь целиком располагается в объеме, вследствие чего переход между этими состояниями будет более резким.

Наличие неальтернирующих дипольных моментов вдоль по цепи приводит к существованию у макромолекулы выделенных правого и левого концов. В связи с этим отметим, что если оба конца макромолекулы эквивалентны в сорбционном отношении, так что энергетически безразлично, какой из них — правый или левый — находится на поверхности сорбента, то изменение направления поля на противоположное несущественно, поскольку цепь просто переориентируется в пространстве. Если же концы цепи сорбционно неэквивалентны, например на ее левом конце находится реагент, прикрепляющий цепь к сорбенту, тогда возможны две ситуации. В случае, когда «хвост» цепи ориентируется полем вверх от плоскости, адсорбция будет происходить так, как если бы конец цепи не был закреплен. В случае же полей, прижимающих «хвост» макромолекулы к сорбенту, положение меняется — при выгодности адсорбционного контакта цепь уложится на поверхности, а при его невыгодности будет стремиться оторваться от сорбента и уйти в пространство.

Модель. Для количественного описания используем решеточную модель полимерной цепи. Рассмотрим бесконечно длинную цепь на простой кубической решетке, так что каждое звено может занимать шесть положений в объеме и четыре — на поверхности и представляет собой сегмент гауссовой модели цепи. При попадании на сорбирующую плоскость $z=0$, звено выигрывает энергию $-\varepsilon$. Объемные взаимодействия в цепи не учитываются. Дипольный момент p каждого звена направлен вдоль цепи по связям.

Выбор той или иной регулярной решетки, как показано в [6], не меняет качественно закономерностей сорбции на незаряженных сорбентах (в отсутствие поля). С другой стороны, решеточные модели правильно описывают и поведение полимерных клубков в электрических и механических полях в отсутствие сорбирующих поверхностей. Поэтому рассмотрение такой решеточной модели, по-видимому, правомерно и в нашем случае.

Свободная энергия цепи, сорбированной на незаряженной плоскости, вычислена в работе [6] и равна (в расчете на звено)

$$F_s(\varepsilon) = \ln \{6(q-1)[2 - (4-q/(q-1))^{1/2}]\}, \quad (1)$$

где $q = \exp(\varepsilon)$, и отсчет ведется от свободной энергии клубка в объеме $F_0 = -\ln 6$. Зависимость свободной энергии звена в сорбированном состоянии от ε представлена на рис. 2 (кривая 1).

Статистическая сумма полимерного клубка (в расчете на звено) в поле равна

$$z_{kl}(U) = 4 + \exp(U) + \exp(-U), \quad (2)$$

поскольку на кубической решетке имеется по одному направлению по полю и против и четыре пути, перпендикулярных полю. Соответственно

$$F_{kl}(U) = \ln[3/(2 + \cosh U)] \quad (3)$$

(отсчет по-прежнему ведется от значения F_0). Вид $F_{kl}(U)$ показан на рис. 3 (на рис. 2 прямые III и IV соответствуют свободной энергии звена в клубке при двух значениях параметра U).

Поскольку статистическому равновесию отвечает минимум свободной энергии, ход свободной энергии цепи, адсорбированной на заряженном сорбенте, будет определяться совместно уравнениями (1) и (3). Как видно из рис. 2 (кривая 1), в области больших энергий сцепления — ε зависимость $F(\varepsilon, U) = F_s(\varepsilon)$, однако при каждом U имеется некоторое кри-

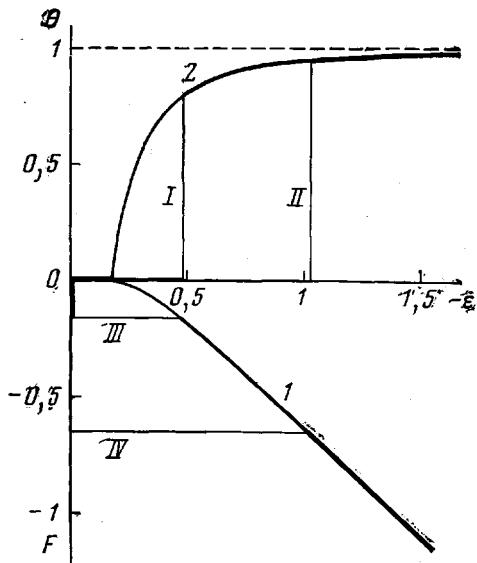


Рис. 2

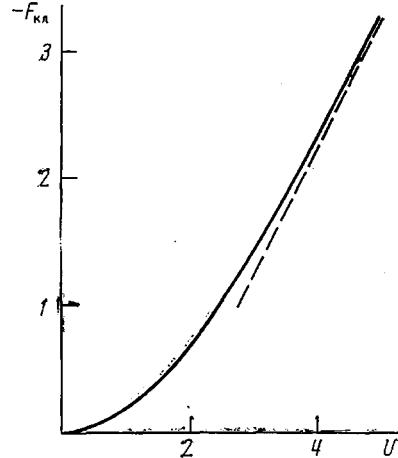


Рис. 3

Рис. 2. Свободная энергия звена цепи в сорбированном состоянии (I) и в клубке (III, IV) и доля сорбированных звеньев (2) в зависимости от энергии взаимодействия полимер — сорбент при значениях энергии диполя $U_1=1$ (I, III) и $U_2=3$ (II, IV)

Рис. 3. Свободная энергия полимерного клубка в электростатическом поле

тическое $-\varepsilon_c(U)$, ниже которого свободная энергия перестает зависеть от $-\varepsilon$ и определяется только величиной $F_{kl}(U)$.

На рис. 2 приведена также зависимость доли сорбированных звеньев

$$\theta = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = \begin{cases} 1 - (q-1)^{-1} [(4-q/(q-1))^{-1/2} - 1/2] & \text{при } -\varepsilon > -\varepsilon_c(U) \\ 0 & \text{при } -\varepsilon \leq -\varepsilon_c(U) \end{cases} \quad (4)$$

Из рис. 2 соотношений (1) и (3) следует, что адсорбция полимеров на заряженных сорбентах происходит скачкообразно, путем фазового перехода первого рода. При малых энергиях сцепления с сорбентом полимерная цепь располагается в объеме, ориентируясь в поле над сорбентом и не касаясь поверхности — доля соприкасающихся звеньев в бесконечно длинной цепи равна нулю. Лишь начиная с некоторой энергии $-\varepsilon_c(U)$, зависящей от поля, т. е. от плотности зарядов на сорбенте, цепь выкладывается на поверхности, причем сцепление с сорбентом происходит сразу большим числом звеньев — величина θ скачкообразно становится >0 .

Фазовая диаграмма. Рассмотрим зависимость $-\varepsilon_c(U)$, т. е. фазовую диаграмму нашей системы. Нетрудно показать, что

$$-\varepsilon_c(U) = \ln \left\{ \frac{1}{2} + \left(2 + \cosh U \right)^{-1} - \frac{1}{2} [1 - 3/(2 + \cosh U)]^{1/2} [1 - 1/(2 + \cosh U)]^{1/2} \right\} \quad (5)$$

Вид фазовой диаграммы представлен на рис. 4. В области выше линии раздела цепи сорбированы на поверхности (пунктиром показаны ли-

нии равной степени сорбции); в нижней области вся цепь располагается над поверхностью сорбента и $\theta=0$.

До сих пор мы рассматривали случай, когда заряды на сорбенте создают поле, направление которого совпадает с направлением диполей в хвосте цепи. В принципе, однако, возможно появление на сорбенте зарядов противоположного знака, например, путем создания рН, соответствующих

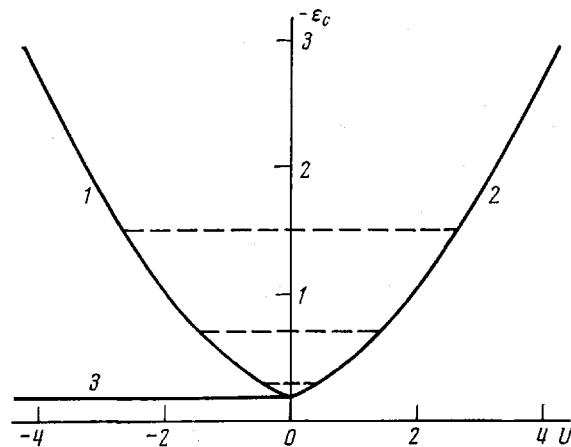


Рис. 4. Фазовая диаграмма макромолекулы, адсорбирующейся на заряженной плоскости (пояснения см. в тексте)

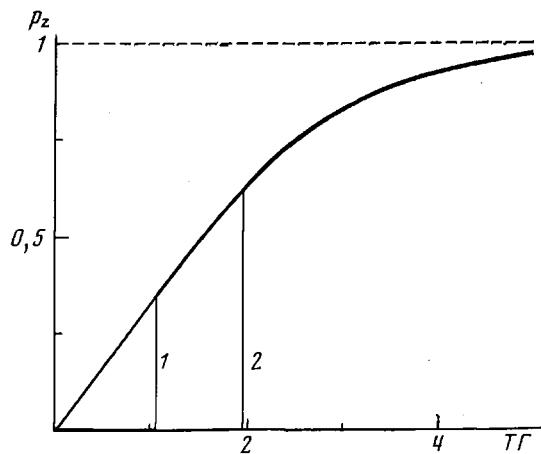


Рис. 5. Зависимость вертикальной составляющей ди-польного момента цепи от энергии диполя вблизи заряженного сорбента при $-ε_1=0,5$ (1) и $-ε_2=1$ (2)

пе кислой, а щелочной области. Такая перезарядка эквивалентна в нашей модели изменению направления поля на противоположное — отрицательные U .

При энергетической эквивалентности (в сорбционном отношении) обоих концов цепи цепь переориентируется на сорбенте, и фазовая диаграмма получается симметричной (рис. 4, кривые 1, 2); при неэквивалентности концов — диаграмма асимметрична (линии 2, 3). (Случай несимметричной фазовой диаграммы реализуется лишь при жестком спивании одного конца цепи с сорбентом, в противном случае диаграмма всегда будет симметричной.) Отметим, что при изменении внешних параметров $ε$ и U , соответствующем пересечению линии 3 фазовой диаграммы, макромолекула

претерпевает фазовый переход второго рода, как и в незаряженных сорбентах. Пересечению же линий 1 и 2 отвечает «истинный» фазовый переход первого рода.

Геометрические характеристики. Рассмотрим составляющую дипольного момента звена p_z , направленную вдоль вертикальной оси, для адсорбированной макромолекулы в электрическом поле. В рассматриваемом случае последовательных диполей величина p_z совпадает с точностью до множителя с z -компонентой вектора \mathbf{h}/N между концами цепи (N — число звеньев). Пользуясь соотношением (1) и (3), получаем

$$p_z(\varepsilon, U) = \frac{\partial F}{\partial U}|_{\varepsilon} = \begin{cases} 0 & \text{при } -\varepsilon > -\varepsilon_c(U) \\ \operatorname{sh} U / (2 + \operatorname{ch} U) & \text{при } -\varepsilon \leq -\varepsilon_c(U) \end{cases} \quad (6)$$

Зависимость p_z от U при значениях $-\varepsilon_1=0,5$ и $-\varepsilon_2=1$ представлена на рис. 5 (пунктиром показано асимптотическое значение p_z при стремлении U к бесконечности). В области малых полей или больших сил сцепления полимера с сорбентом величина $p_z=0$, поскольку цепь выложена на поверхности сорбента. При малых силах сцепления — меньше некоторого критического или больших полях, цепь отваливается от сорбента, приобретая конформацию «хвоста» в объеме. В этой области ориентирующее и деформирующее действие электрического поля на макромолекулу такое же, как в отсутствие поверхности, и величина p_z (а следовательно, и h_z) определяется исключительно величиной U вне зависимости от $-\varepsilon$.

В заключение рассмотрим вопрос о поведении цепей конечной длины. Для таких цепей зависимость доли сорбированных звеньев (или других характеристик) от ε и U будет носить не скачкообразный характер (рис. 2), а окажется размытой в некоторой области параметров. Анализ показывает, что в средней точке перехода (в которой в среднем половина звеньев цепи находится в сорбированном состоянии, а вторая половина «ходит в хвост»), распределение по длинам «хвоста» предельно размыто. В середине перехода состояния с любой длиной хвоста равновероятны, и цепь можно представить в виде липкой ленты, более или менее оторванной за конец от поверхности.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
2. А. А. Берлин, В. Б. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
3. E. A. DiMarzio, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 43, 539, 1965.
4. Л. Д. Бергельсон, Биологические мембранны, «Наука», 1975.
5. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина, Высокомолек. соед., A18, 000, 1976.
6. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965.