

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1981

УДК 541(64+183)

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ — ДЕСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Бирштейн Т. М., Гридинев В. Н., Скворцов А. М.

Для модели самонепересекающейся цепи на простой кубической решетке методом Монте-Карло изучено динамическое поведение изолированной макромолекулы вблизи адсорбирующей плоской поверхности. Поворотно-изомерное движение модели макромолекулы представлено посредством перескоков случайно выбранных групп из двух и трех звеньев. Взаимодействие цепи с поверхностью задавалось энергией ε , которая выигрывалась при попадании звена на поверхность. Расчеты проведены для $-\varepsilon=0,3-0,8$ и для степеней полимеризации $N=16$ и 32 . Исследовано распределение по временам контакта цепи с поверхностью. Введено представление о двух стадиях процесса адсорбции макромолекулы. Рассмотрено распределение плотности звеньев в момент отрыва цепи от поверхности.

Релаксационные эффекты играют большую роль в физике макромолекул. В концентрированных полимерных системах времена релаксации сравнимы с временами протекания макроскопических процессов, и поэтому структура и свойства концентрированных систем часто определяются кинетикой их формирования. С кинетическими эффектами, как известно, связано стеклование полимеров, образование аморфно-кристаллической структуры полимеров, образование складчатых кристаллов и др. В ряде случаев кинетические эффекты могут проявляться не только в концентрированных системах, но и в разбавленных растворах макромолекул.

Настоящая работа посвящена математическому моделированию (имитации на ЭВМ) динамики простейшего процесса, в котором во взаимодействие с макроскопическим твердым телом вступает изолированная макромолекула. Таким процессом является адсорбция макромолекул на поверхности раздела жидкость (разбавленный раствор) — твердое тело.

Исследование адсорбции макромолекул стимулируется целым рядом обстоятельств. Процесс имеет существенное техническое приложение (например, для флокуляции [1]), используется в исследовательских целях (в частности в хроматографии [2]), играет большую роль в биологических системах. К настоящему времени хорошо развита равновесная теория адсорбции, одним из основных результатов которой является вывод о фазовом переходе второго рода, происходящем с макромолекулой в точке начала адсорбции. Динамические аспекты такого перехода до сих пор не исследованы теоретически. В данной работе будет получена общая картина динамики процесса, позволяющая установить связь между рядом динамических и равновесных характеристик. Эти результаты могут быть полезными для понимания закономерностей межмолекулярных взаимодействий с участием макромолекул в более сложных системах, например применительно к процессу флокуляции (осаждения) золя за счет связывания отдельных частиц адсорбирующими на них полимерными цепями.

Рассматривали динамическое поведение гибкой полимерной цепи, находящейся в растворе вблизи адсорбирующей плоской поверхности, при попадании на которую энергия звеньев поникалась на величину энергии адсорбции — ε (измеряемую в даль-

нейшем в единицах kT). За счет внутримолекулярной подвижности цепь могла не прерывно менять свою конформацию; флюктуационное движение включало также переход цепи из раствора на поверхность и обратно.

Анализ флюктуационного поведения цепи проводили машинным экспериментом методом Монте-Карло. Метод и модель аналогичны описанным в [3] и мы отметим лишь основные моменты.

Гибкую полимерную цепь в растворе моделировали самонепересекающейся ломаной из N звеньев на простой кубической решетке. Взаимодействие звеньев цепи друг с другом сводилось лишь к стерическим ограничениям, что отвечает модели полностью протекаемой цепи в условиях термодинамически хорошего растворителя. Подвижность цепи осуществлялась переориентацией Г- и П-единиц на 180° (рис. 1). Концевые связи могли менять ориентацию на 90° . Движение подвижного элемента

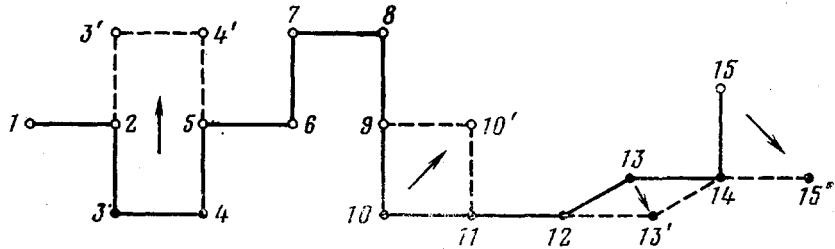


Рис. 1. Решеточная модель адсорбированной полимерной цепи. Темные кружки – адсорбированные звенья. Движение концевого звена ($14, 15 \rightarrow 14, 15'$); Г-элемента ($9, 10, 11 \rightarrow 9, 10', 11$) и П-элемента ($2, 3, 4, 5 \rightarrow 2, 3', 4', 5$)

не осуществлялось, если в конечном положении узлы оказывались уже занятыми другими звеньями макромолекулы.

Притяжение звеньев к поверхности повышало барьер, преодолеваемый при их ориентации. Если перемещающиеся узлы Г- или П-элемента оказывались лежащими на поверхности, то вероятность перескока w принимали равной

$$w = \exp(-tm), \quad (1)$$

где $m=1, 2$ – число контактов между поверхностью и этими узлами в начальном состоянии. Это эквивалентно предположению, что в переходном состоянии при переориентации подвижные элементы всегда погружаются в растворитель (ср. [4]).

Процесс конформационной перестройки моделировали последовательностью перескоков случайно выбранных звеньев. Мерой времени в системе являлась величина $t=v/N$, где v – число циклов, т. е. попыток выбора (в том числе и неудачных), а множитель $1/N$ учитывает, что вероятность выбора данного звена в модели равна $1/N$ (см. подробнее [3]). Аналогичную модель использовали для изучения равновесной адсорбции сополимеров на плоской поверхности [5]. Для ограничения времени пребывания в растворе цепи, оторвавшейся от поверхности, смещение ее центра инерции от поверхности было ограничено некоторой величиной $l > \langle R^2 \rangle^{1/2}$ ($\langle R^2 \rangle^{1/2}$ – средний квадрат радиуса инерции цепи). После $v=N^3/256$ циклов проверяли удаление центра инерции цепи z от поверхности. Если оказывалось, что $z > l$, цепь как целое перемещали к поверхности на величину

$$\Delta z = E(z-l) + 1, \quad (2)$$

где $E(x)$ – целая часть x .

Для анализа кинетики процесса адсорбции – десорбции определяли среднее время контакта цепи с поверхностью и функцию распределения по временам контакта. Расчеты проводили для числа звеньев $N=16$ и 32 и энергии $-\epsilon=0,3-0,8$. Длительность счета для каждого N и ϵ составляла $5 \cdot 10^4 \cdot N^3/256$ циклов. Погрешность определения среднего времени жизни на поверхности растет с увеличением $-\epsilon$. Для $\epsilon \approx \epsilon_c$ она составляла несколько процентов.

Время диффузии цепи в растворе и время жизни на поверхности. Система, исследуемая в данной работе, отличается от рассматриваемой в равновесной статистической теории адсорбции. Такая теория обычно рассматривает длинную ($N \rightarrow \infty$) гауссову полимерную цепь, пришитую концевым звеном к поверхности [6–8]. Согласно статистической теории [6–8], адсорбция носит пороговый характер. Существует такое критическое значение энергии адсорбции $-\epsilon_c > 0$, что в докритической области $-\epsilon < -\epsilon_c$ цепь целиком погружена в раствор, практически не адсорбируясь на по-

верхности. Адсорбция начинается в точке $\varepsilon = \varepsilon_c$ и представляет собой фазовый переход второго рода. Доля адсорбированных звеньев θ имеет нулевое значение при $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ и плавно возрастает до единицы при росте $-\varepsilon$ в закритической области $-\varepsilon > -\varepsilon_c$.

Теория позволяет определить величину критической энергии для самопересекающихся цепей [8]. В частности, для цепи на простой кубической решетке $-\varepsilon_c \approx 0,182$ [6]. При запрете самопересечений оценки дают $\varepsilon = -0,25$ [9].

Свободная энергия длинной гауссовой цепи, прикрепленной концом к поверхности, при $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$ совпадает с конформационной свободной энергией цепи в растворе (принятой за ноль), а в области адсорбции при $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ представляется в виде

$$-F_s \sim N \ln Z_{ss} \sim N\theta(\varepsilon_c - \varepsilon), \quad (3)$$

где $Z_{ss} = Z_{ss}(\varepsilon)$ — статистическая сумма в расчете на звено: $Z_{ss}(\varepsilon_c) = 1$; $Z_{ss}(-\varepsilon > -\varepsilon_c) > 1$. Последнее из соотношений (3) приближенно справедливо вблизи критической точки (здесь и далее все количественные оценки проводятся без учета эффектов исключенного объема, что качественно не меняет выводов).

Если цепь не имеет фиксированной связи с поверхностью, то при любых ε она может с некоторой вероятностью w_s находиться на поверхности, контактируя с ней хотя бы одним звеном, и с вероятностью $w_v = 1 - w_s$ оставаться в растворе. По принципу Больцмана отношение вероятностей совпадает с отношением средних времен жизни цепи на поверхности $\langle t_s \rangle$ и в растворе $\langle t_v \rangle$. Имеем

$$\frac{w_s}{w_v} = \frac{\langle t_s \rangle}{\langle t_v \rangle} = \frac{S}{V} Z_s, \quad (4)$$

где S — площадь адсорбирующей поверхности, V — объем системы, $S/V = 1/l$ — удельная поверхность. Статистическая сумма Z_s , адсорбированной цепи без фиксированных связей с поверхностью отличается от статистической суммы прикрепленной цепи множителем, характеризующим набор возможных контактов цепи с поверхностью

$$Z_s \sim f(N, \varepsilon) \exp(-F_s) \quad (5)$$

Функция $f(N, \varepsilon)$ пропорциональна, очевидно, толщине приповерхностного слоя, в котором находятся звенья адсорбированной макромолекулы. В критических условиях $f(N, \varepsilon) \sim N^{\eta}$ [6], и поскольку $F_s = 0$, именно эта зависимость определяет молекулярно-массовую зависимость Z_s и отношений (4). При $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ F_s пропорциональна N (формула (3)), и определяющей является экспоненциальная зависимость Z_s от N .

Рассмотрим молекулярно-массовые зависимости времен $\langle t_v \rangle$ и $\langle t_s \rangle$. Оценку времени пребывания цепи в растворе между двумя попаданиями на поверхность проведем, используя модель одномерной решетки. Пусть частица вышла из $x=0$ (адсорбирующая поверхность) и нас интересует средняя длина пути ее возврата, если высота раствора над поверхностью равна l (в точке $x=l$ — отражающий экран). Пусть $n(l, 1)$ среднее число шагов, которое пройдет частица с начальной координатой $x_0=1$ до первого попадания в точку $x=0$. Можно написать рекуррентное уравнение

$$n(l, 1) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} [1 + n(l-1, 1) + n(l, 1)] \quad (6)$$

(С вероятностью $1/2$ частица вернется в $x=0$ за один шаг, с той же вероятностью она продвинется на $x=2$, затем $n(l-1, 1)$ шагов вернется в $x=1$ и за $n(l, 1)$ шагов попадет в $x=0$.) Легко видеть, что решение этого рекуррентного уравнения при $l \gg 1$ имеет вид

$$n(l, 1) \sim 2l \quad (7)$$

В более общем случае, когда исходное положение частицы $x=k$, можно получить аналогичным путем ($k \ll l$)

$$n(l, k) \approx 2lk \quad (8)$$

Отсюда, вводя коэффициент диффузии частицы D , пропорциональный числу шагов в единицу времени, получаем для среднего времени первого попадания в $x=0$ из $x=k$

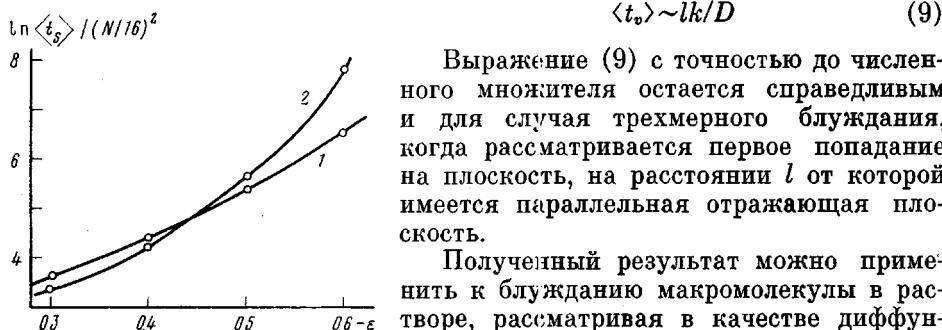


Рис. 2. Зависимость $\langle t_s \rangle$ от энергии адсорбции ϵ для $N=16$ (1) и 32 (2)

$$\langle t_s \rangle \sim lk/D \quad (9)$$

Выражение (9) с точностью до численного множителя остается справедливым и для случая трехмерного блуждания, когда рассматривается первое попадание на плоскость, на расстоянии l от которой имеется параллельная отражающая плоскость.

Полученный результат можно применить к блужданию макромолекулы в растворе, рассматривая в качестве диффундирующей частицы центр тяжести макромолекулы. При этом $l=V/S$, а исходное положение центра тяжести должно отвечать макромолекуле при ее отрыве от поверхности.

При моделировании движения макромолекулы мы учитывали только такие отрывы от поверхности, при которых центр тяжести смешался на расстояние, сравнимое с размерами макромолекулы, т. е. длительность отрыва была не меньше времени крупномасштабных флуктуаций $N^2/256$. В этом случае $k \sim \langle R^2 \rangle^{1/2}$. Подставляя это значение в выражение (9), получаем

$$\langle t_s \rangle \sim \frac{l \langle R^2 \rangle^{1/2}}{D} \quad (10)$$

Отметим, что выражение (10) можно получить также из соображений размерности. Из формулы (4) следует, что $\langle t_s \rangle \sim l$, поскольку $\langle t_s \rangle$ не может зависеть от l , и единственная комбинация параметров системы $\langle R^2 \rangle$ и D с размерностью времени имеет вид (10). Выражение (10) дает молекулярно-массовую зависимость $\langle t_s \rangle$. Для гауссовой цепи $\langle R^2 \rangle \sim N$, $D \sim 1/N$ (для модели свободнопротекаемой цепи) и

$$\langle t_s \rangle \sim l N^{1/2} \quad (11)$$

Молекулярно-массовую зависимость среднего времени жизни цепи на поверхности $\langle t_s \rangle$ получим, используя выражения (4) и (11). В критической точке $-\epsilon = -\epsilon_c$ получаем

$$\langle t_s \rangle \sim N^2 \quad (12)$$

В области адсорбции зависимость экспоненциальна

$$\langle t_s \rangle \sim e^{N \ln z_{\infty}} \quad (13)$$

Сопоставим полученные оценки с результатами машинного эксперимента. На рис. 2 приведена зависимость среднего времени жизни цепи $\langle t_s \rangle$ от ϵ на поверхности, т. е. среднего времени между двумя последовательными отрывами от поверхности (в смысле, указанном выше). Как видно из рис. 2, вблизи $\epsilon = \epsilon_c$ приведенные значения времен $\langle t_s \rangle / N^2$ совпадают для цепей различной молекулярной массы в согласии с формулой (12).

Зависимость $\tau \sim N^2$ характерна для времен τ крупномасштабных движений модельных свободнопротекаемых цепей в растворе как в θ -растворителе, так и в хорошем растворителе [3, 4, 10]. Сюда относится время корреляции расстояния между концами цепи или радиуса инерции цепи, время смещения центра тяжести на расстояние порядка размеров цепи. Полученные результаты показывают, что в критических условиях, когда доля адсорбированных звеньев мала, $\theta \sim 1/N^{1/2}$ [6], цепь сохраняет свойства трехмерного клубка не только по статистическим [6], но и по динамическим характеристикам. Отметим, что машинные эксперименты

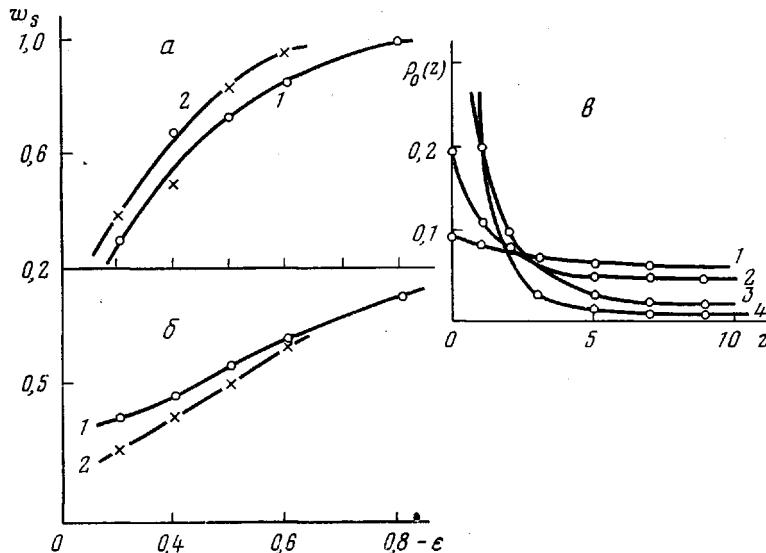


Рис. 3. Зависимость от ϵ вероятности адсорбированного состояния w_s (а) и доли звеньев θ , связанных с поверхностью, в адсорбированных цепях (б); $l=10$ для $N=16$ (1); $l=16$ для $N=32$ (2); ϵ – распределение средней плотности звеньев $\rho_0(z)$ по высоте над адсорбентом: $-\epsilon=0,3$ (1); $0,4$ (2); $0,5$ (3) и $0,6$ (4); $N=32$

проводятся для сравнительно коротких решеточных цепей, однако уже для этих цепей молекулярно-массовая зависимость динамических характеристик близка к асимптотической.

С ростом энергии адсорбции $\langle t_s \rangle$ быстро возрастает, как это видно из рис. 2, причем возрастание тем сильнее, чем больше N (ср. формулу (13)). Для длинных цепей оно может стать сопоставимым со временем протекания макроскопических процессов.

Отношение (4) $w_s/w_v = \langle t_s \rangle / \langle t_v \rangle$ имеет смысл произведения константы связывания цепи Z_s/Z_v ($Z_v=1$) на величину удельной поверхности $S/V = -1/l$. Экспоненциальный рост Z_s при $-\epsilon > -\epsilon_c$ по формулам (3)–(5) показывает, что уже при небольшом превышении энергии адсорбции над критической константа связывания макромолекул оказывается весьма большой, так что достаточно небольшой удельной поверхности, чтобы связать практически все макромолекулы из разбавленного раствора. Этот вывод иллюстрируется рис. 3, а, где показана зависимость от ϵ вероятности адсорбированного состояния $w_s = \langle t_s \rangle / (\langle t_s \rangle + \langle t_v \rangle)$. Видно, что уже при $-\epsilon=0,6$ $w_s \approx 1$. Доля звеньев, связанных с поверхностью, в адсорбированных цепях также возрастает с ростом энергии адсорбции (рис. 3, б), т. е. с ростом $-\epsilon$ меняется как вероятность адсорбции цепи как целого, так и структура адсорбированной цепи. Аналогичный результат следует также из рис. 3, в, где приведено усредненное по времени $t \gg \langle t_s \rangle + \langle t_v \rangle$ распределение звеньев по высоте над адсорбентом. Видно, что даже для короткой цепи энергии $-\epsilon \geq 0,6$ оказывается достаточно, чтобы цепь прак-

тически всегда находилась на поверхности. Средняя плотность звеньев вдали от поверхности на порядок меньше, чем при равномерном распределении, реализующемся в критических условиях при $-\varepsilon \approx 0,3$.

Процессы адсорбции и десорбции цепи. Помимо среднего времени $\langle t_s \rangle$ машинный эксперимент позволил получить и функцию распределения по времени жизни $\Omega(t_s)$. Результаты, приведенные на рис. 4, а, показывают, что при всех энергиях адсорбции функция распределения характеризуется весьма большим вкладом короткоживущих состояний адсорбции. При этом, как показано ранее, среднее время

$$\langle t_s \rangle = \int t_s \Omega(t_s) dt_s. \quad (14)$$

оказывается достаточно большим. Естественно считать, что малое время жизни полимера на поверхности реализуется лишь в том случае, когда

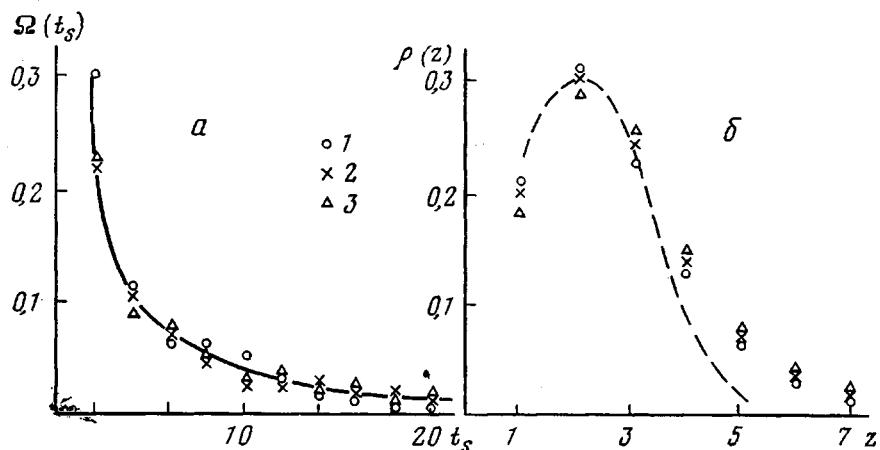


Рис. 4. Функция распределения по временам жизни цепи на поверхности $\Omega(t_s)$ (а) и распределение плотности звеньев $\rho(z)$ по высоте над адсорбентом в момент отрыва цепи от поверхности для цепи из $N=32$ звеньев (б). Пунктир — гауссово распределение плотности, построенное по формуле (15); значения $-\varepsilon$: 0,3 (1); 0,4 (2) и 0,5 (3)

мало число связанных с поверхностью звеньев. Следовательно, даже при $-\varepsilon > -\varepsilon_c$ существует большое число состояний, в которых цепь слегка касается поверхности и быстро отрывается от нее, не успевая приобрести значительного числа контактов, сопоставимых с их средним числом. Полученный результат позволяет построить картину процесса перехода цепи из раствора на поверхность. Полимерная цепь, подойдя к поверхности адсорбента на расстояние центра тяжести цепи от поверхности порядка размеров клубка $\sim \langle R^2 \rangle^{1/2}$, не сразу выкладывается на нем частью своих звеньев, а как бы «примеривается» некоторое время, касаясь адсорбента своей периферией и снова отрываясь от него. Оторвавшаяся цепь может уйти в глубь раствора и смениться другой подошедшей цепью. После ряда «неудачных» попыток, дождавшись подходящей конформации, цепь склеивается с поверхностью болееочно и остается на ней на время $\geq \langle t_s \rangle$.

Таким образом, можно выделить две стадии процесса адсорбции. На первой стадии макромолекула связывается с поверхностью малым числом звеньев и постепенно перестраивается, приобретая более плоскую конформацию с большим числом связей с поверхностью. На этой стадии велика вероятность быстрого отрыва цепи от поверхности. По-видимому, наиболее прочная посадка осуществляется в тех случаях, когда частичная перестройка конформации цепи реализовалась заранее за счет внутримолекулярного флуктуационного движения цепи в растворе. Время этой ста-

дии адсорбционного процесса определяется временем крупномасштабных структурных перестроек в цепи, т. е. растет с ростом степени полимеризации как N^2 .

На второй стадии происходит выкладывание макромолекулы на поверхности адсорбента большим числом звеньев. Можно условно считать, что эта стадия начинается, когда число контактов макромолекулы с поверхностью достигло некоторого критического значения m^* . Вероятность отрыва цепи от поверхности при $m \geq m^*$ оказывается заметно уменьшенной не только из-за необходимости разорвать большое число контактов с поверхностью, но и за счет дополнительного кооперативного эффекта, связанного с конформацией адсорбированной цепи, т. е. с наличием петель. Звенья в петлях приближены к поверхности тем сильнее, чем короче петля. Это приводит к возрастанию скорости их адсорбции и ускоряет процесс выкладывания макромолекулы на поверхности.

Однако даже при достижении большого числа контактов существует ненулевая вероятность флуктуации с уменьшением числа контактов, что в конечном счете может привести к отрыву цепи от поверхности.

На рис. 4, б представлены данные, характеризующие конформацию полимерной цепи, только что оторвавшейся от поверхности. Основной вклад в представленную на рис. 4, б функцию распределения плотности звеньев цепи дает частый отрыв от поверхности после недолговременного контакта с ней. Как видно из рис. 4, б, конформация оторвавшейся цепи не зависит от энергии адсорбции. Распределение плотности звеньев оказывается близким к гауссовому, в котором максимум плотности находится на расстоянии $\sim \langle R^2 \rangle^{1/2}$ от поверхности

$$\rho(z) = \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{1/2} e^{-\frac{3(z-z_0)^2}{2\langle R^2 \rangle}}, \quad (15)$$

где $z_0 \approx \langle R^2 \rangle^{1/2}$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Бабенков, Очистка воды коагулянтами, «Наука», 1977.
2. Б. Г. Беленький, Л. З. Вилленчик, Хроматография полимеров, «Химия», 1978.
3. Т. М. Бирштейн, В. Н. Гриднев, Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A19, 1398, 1977.
4. Т. М. Бирштейн, В. Н. Гриднев, Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A22, 1814, 1980.
5. E. J. Clayfield, E. C. Lumb, J. Colloid. Sci., 47, 6, 1974.
6. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965.
7. R.-J. Roe, J. Chem. Phys., 43, 1591, 1965; 44, 4264, 1966.
8. T. M. Birshtein, Macromolecules, 12, 715, 1979.
9. F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 47, 1980, 1967.
10. P. G. de Gennes, Macromolecules, 9, 587, 1976.

DYNAMICS OF ADSORPTION-DESORPTION PROCESSES OF MACROMOLECULES ON THE LIQUID-SOLID INTERPHASE

Birshtein T. M., Gridnev V. N., Skvortsov A. M.

Summary

The dynamic behaviour of isolated macromolecule near the adsorbing planar surface has been studied by Monte Carlo method for the model non-selfintersecting chain on the simple cubic lattice. The rotational isomeric motion of the model chain was represented by jumps of randomly choosed groups of two and three units. The interaction of the chain with a surface was determined by the energy gained at getting of the unit on a surface (e). Calculations were performed for $-e=0.3 \pm 0.8$ and for the polymerization degrees $N=16$ and 32 . The contact time distribution for the interaction of the chain with a surface was studied. The conception about two stages of the adsorption process was proposed. The units density distribution in the time moment of the detachment of the chain from the surface was discussed.