

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1981

УДК 541(64+18)

ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ РЕГУЛЯРНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Жулина Е. Б., Скворцов А. М., Бирштейн Т. М.

Построена строгая аналитическая теория адсорбции модельных решеточных цепей регулярных блок-сополимеров разного состава на границе раздела жидкость — твердое тело. Получена фазовая диаграмма системы, рассчитаны термодинамические и структурные характеристики адсорбированных макромолекул. Показано, что адсорбция длинных молекул блок-сополимеров осуществляется путем фазового перехода второго рода. Показано, что при изменении энергии сорбционно-активного компонента профиль перехода остается аналогичным профилю перехода гомополимера. Увеличение доли сорбционно-активных звеньев облегчает начало адсорбции и повышает степень связанности макромолекулы. В противоположном случае, когда энергия притяжения сорбционно-активного компонента фиксирована и меняется энергия сорбционно-неактивного компонента, кривые перехода размываются. При сильно различающейся сорбционной способности компонент на поверхности раздела полимерная молекула образует последовательность адсорбированных участков и петель, длина которых определяется «первичной структурой» цепи. Такая регулярная структура оказывается устойчивой к изменению внешних условий в широких пределах.

Многие физически важные процессы с участием макромолекул протекают вблизи границ раздела фаз: жидкость — жидкость (например, вода — масло), жидкость — твердое тело и т. д. Вследствие этого особый интерес представляет изучение адсорбции полимеров на поверхности раздела. Именно адсорбция, в соответствии с представлениями, развивающимися в [1], является одним из этапов образования прочной структуры межфазных слоев. Изучение формирования и свойств межфазных слоев важно для понимания процессов образования и функционирования биомембранных, механизма стабилизации эмульсий высокомолекулярными поверхностно-активными веществами (ПАВ) и т. д. Как известно [2], поверхностная активность макромолекул связана с наличием чередующихся вдоль по цепи групп атомов, по-разному взаимодействующих с растворителями на границе раздела жидкость — жидкость. Поэтому существенной характеристикой ПАВ (наряду с молекулярной массой) является процент гидрофобных и гидрофильных групп и их распределение по длине цепи.

Характер распределения гетерогенных компонент в полимерных цепях существенно влияет на хроматографическое поведение макромолекул, позволяя делить сополимеры по составу и «архитектуре» [3, 4].

В настоящей работе мы рассмотрели поведение бесконечно длинной изолированной цепи регулярного блок-сополимера на границе раздела фаз. Мы ограничимся подробным анализом адсорбции гетерополимеров на границе раздела жидкость — твердое тело, хотя развитый нами математический аппарат может быть применен и для случая границы жидкость — жидкость. Расчет термодинамических характеристик системы базировался на построении большой статистической суммы системы и яв-

лялся обобщением аналогичного подхода для гомополимера, адсорбированного на границе раздела жидкость — твердое тело [5] (см. также [6]). Расчет фазовой диаграммы проводили по схеме [7].

Рассматривали изолированную модельную цепь двухкомпонентного регулярного блок-сополимера $[A_kB_l]_n$ (k, l — фиксированные длины блоков из А и В звеньев) вблизи плоской однородной поверхности раздела жидкость — твердое тело. Попав из раствора на поверхность, звенья цепи типа А и В приобретали энергии сорбции $-\varepsilon_A$ и $-\varepsilon_B$ соответственно. (Здесь и далее все энергетические величины выражены в единицах kT .) Объемные эффекты в цепи не учитывались. Находясь вблизи адсорбирующей поверхности, полимерная цепь могла в зависимости от энергий сорбции компонент либо находиться целиком в растворе, либо связываться с адсорбентом некоторой долей своих звеньев.

Наиболее простой и допускающей общее решение частью задачи о состоянии полимерной цепи является вопрос об условиях ее перехода из объема раствора на поверхность. Как показано в [7], в условиях перехода выполняется уравнение

$$\Xi_s(\lambda)|_{\lambda=z_v} = \sum_{n=1}^{\infty} z_s(n) z_v^{-n} = 1 \quad (1)$$

Здесь $\Xi_s(\lambda)$ — большая статистическая сумма сорбированных участков цепи, $z_s(n)$ — статистическая сумма полностью сорбированного участка из n звеньев, включающая условия отрыва от поверхности, а z_v — статистическая сумма звена цепи в объеме. Применение этого уравнения к рассматриваемой цепи блок-сополимера позволяет получить условия перехода, т. е. значения $-\varepsilon_A^c, -\varepsilon_B^c$ в зависимости от структуры цепи: состава сополимера, длин блоков, термодинамической жесткости. Как будет видно ниже, адсорбция регулярного сополимера, так же как и гомополимера, является фазовым переходом второго рода.

Для полного описания термодинамических и геометрических свойств системы используем метод, описанный в работах [5, 6], ограничиваясь исследованием гибких регулярных сополимеров с одинаковой гибкостью обоих компонент и моделируя их цепями на простой кубической решетке. Введем декартову систему координат с началом на адсорбирующую поверхность и направим ось z нормально к ней. Пусть $P_{Ln+j}(z)$ — ненормированная вероятность того, что на $(Ln+j)$ -м шаге цепь попадает в слой z . Здесь $L=k+l$ — период первичной химической структуры, n — число полных периодов в рассматриваемом участке, а j — номер звена, отсчитанный от конца последнего периода. (Предполагается, что цепь начинается с участка А и ее первое звено лежит на поверхности.) Тогда справедлива следующая система рекуррентных уравнений

$$P_{Ln+j}(z) = \frac{1}{6} P_{Ln+j-1}(z+1) + \frac{1}{6} P_{Ln+j-1}(z-1) + \frac{4}{6} P_{Ln+j-1}(z) \quad (2)$$

$$(z \geq 1, 1 \leq j \leq L)$$

с граничными условиями, учитывающими разные адсорбционные активности компонент

$$P_{Ln+j}(0) = \begin{cases} e^{-\varepsilon_A} \left[\frac{1}{6} P_{Ln+j-1}(1) \sigma + \frac{4}{6} P_{Ln+j-1}(0) \right] & 1 \leq j \leq k \\ e^{-\varepsilon_B} \left[\frac{1}{6} P_{Ln+j-1}(1) \sigma + \frac{4}{6} P_{Ln+j-1}(0) \right] & k < j \leq L \end{cases} \quad (3)$$

(Здесь σ — формальный параметр, который впоследствии будет положен равным единице.) Введем аналогично [5] преобразование Фурье по координате z

$$F_{Ln+j}(\alpha) = \sum_{z=0}^{\infty} P_{Ln+j}(z) e^{iaz} \quad (4)$$

и производящие функции

$$\Phi_j(\alpha, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} F_{Ln+j}(\alpha) \lambda^{-(Ln+j)} \quad (5)$$

$$\varphi_j(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{Ln+j}(0) \lambda^{-(Ln+j)} \quad (6)$$

Рассматривая Φ_j и φ_j как компоненты L -мерных векторов Φ и φ соответственно, запишем полученную систему линейных уравнений в матричном виде (ср. [6])

$$A\Phi=B\varphi+\psi, \quad (7)$$

где A и B – матрицы L -порядка.

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & -a \\ -a & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -a & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} q_1 & 0 & 0 & \dots & -b \\ -b & q_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -b & q_1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & q_2 \end{pmatrix}^* \\ a(\alpha, \lambda) = \frac{1}{3\lambda} (2 + \cos \alpha) \quad (8)$$

$$b(\alpha, \lambda) = \frac{1}{3\lambda} \left[\frac{1}{2} e^{-i\alpha} + 2 \left(1 - \frac{1}{\sigma} \right) \right]$$

$$q_1 = 1 - e^{\epsilon A}/\sigma, \quad q_2 = 1 - e^{\epsilon B}/\sigma, \quad \lambda = e^{-\mu}$$

Вектор ψ определяется начальными условиями, он имеет все, кроме первого, нулевые элементы, что соответствует закреплению первого звена цепи на сорбирующей поверхности. Как будет видно из дальнейшего, выбор ψ в случае длинных цепей ($N \gg 1$) не влияет на получаемые результаты.

Пользуясь соотношением

$$\hat{I}\Phi_j(\alpha, \lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Phi_j(\alpha, \lambda) d\alpha = \varphi_j(\lambda), \quad (9)$$

непосредственно вытекающим из выражений (4) – (6), получаем решение системы (7) относительно Φ

$$\Phi = A^{-1}B[E - \hat{I}(A^{-1}B)]^{-1}\hat{I}A^{-1}\psi + A^{-1}\psi, \quad (10)$$

где E – единичная матрица.

Из формул (4) и (5) следует, что при $\alpha=0$ величина $\Xi(\lambda) = \sum_{j=1}^L \Phi_j(\alpha=0, \lambda)$ яв-

ляется большой статистической суммой ансамбля цепей сополимеров всевозможной длины, прикрепленных одним концом к поверхности раздела. Как обычно [8], при использовании большого канонического ансамбля, химический потенциал μ звена цепи фиксированной длины ($N \rightarrow \infty$) определяется точкой расходимости $\Xi(\lambda)$ (первой со стороны больших λ).

Анализ уравнения (10) показал, что расходимость $\Xi(\lambda)$ определяется двумя уравнениями

$$\text{Det } A(\alpha=0) = 0 \quad (11)$$

$$\text{Det } [E - \hat{I}(A^{-1}B)] = 0 \quad (12)$$

Наибольший из старших корней λ уравнений (11), (12) дает искомое выражение для химического потенциала $\mu = -\ln \lambda$, совпадающего со свободной энергией в расчете на звено цепи. (Свободная энергия звена в растворе принята нами за ноль.)

Не приводя промежуточных вычислений, приведем окончательный вид элементов матрицы уравнения (12)

$$\{E - \hat{I}(A^{-1}B)\}_{ij} = \frac{e^{\epsilon_p}}{\sigma} \delta_{ij} + \left(\frac{e^{\epsilon_p}}{\sigma} - \frac{1}{2} \right) S_{mL+i-j} - \frac{2-\sigma}{3\sigma\lambda} S_{mL+i-j-1}, \quad (13)$$

где

$$\epsilon_p = \begin{cases} \epsilon_A & j \leq k \\ \epsilon_B & j > k \end{cases}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}; \quad m = \begin{cases} 0 & i > j \\ 1 & i \leq j \end{cases}$$

$$S_n(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{a^n(\lambda, \alpha) d\alpha}{1 - a^L(\lambda, \alpha)},$$

а $a(\lambda, \alpha)$ определено формулой (8).

Уравнение (12) решалось численно методом последовательных приближений, результаты расчетов представлены в виде графиков.

* В матрице B , начиная с $k+1$ -строки, q_1 заменяется на q_2 .

Зная свободную энергию системы, мы рассчитали степень сорбции θ , т. е. долю звеньев, адсорбировавшихся на поверхности раздела.

$$\theta = \frac{\partial \mu}{\partial \sigma_A} + \frac{\partial \mu}{\partial \sigma_B}, \quad (14)$$

число сорбированных участков

$$v = -\partial \mu / \partial \ln \sigma|_{\sigma=1}, \quad (15)$$

а также средние длины сорбированных участков $l_n = \theta/v$ и петель $l_m = (1-\theta)/v$.

Анализ уравнений (11), (12) показывает, что при энергетической невыгодности адсорбции обоих компонент сополимера ($-\varepsilon_A \leq 0$, $-\varepsilon_B \leq 0$) наибольшим является старший корень уравнения (11) с $\lambda=1$, что соответствует состоянию полимерной цепи в растворе.

В области сильного притяжения к поверхности наибольшим является корень уравнения (12), дающий химический потенциал цепи, связанной с поверхностью определенной долей звеньев. Переход макромолекулы из раствора на поверхность, т. е. начало адсорбции, реализуется при критических энергиях адсорбции $-\varepsilon_A^c$, $-\varepsilon_B^c$, когда старшие корни уравнений (11) и (12) совпадают. Для нахождения связей $-\varepsilon_A^c$, $-\varepsilon_B^c$ с параметрами системы можно, решив уравнения (10) и (11), приравнять их корни; однако соответствующие вычисления хотя и просты, но громоздки.

Как отмечалось выше, критические условия могут быть определены также из уравнения (1). Воспользуемся этим уравнением и построим фазовую диаграмму для случая двухкомпонентного регулярного блок-сополимера, компоненты которого могут отличаться не только сорбционной способностью, но и различной термодинамической жесткостью.

Записав статистическую сумму сорбированного участка из r А-звеньев и t В-звеньев в виде (см. подробнее [7])

$$z_s = z_{sA}^r z_{sB}^t \gamma_x, \quad (16)$$

где z_{sA} , z_{sB} — конформационные статистические суммы звеньев А и В на поверхности, а $\gamma_x z_{sx}$ — статистическая сумма последнего звена в участке ($x=A$ или B), получаем из уравнения (1)

$$\begin{aligned} \Xi_s(\lambda=z_v) = & \frac{1}{L} \left\{ k \frac{x}{1-x} \gamma_A + l \frac{y}{1-y} \gamma_B - \right. \\ & \left. - \frac{(1-x^k)(1-y^l)(x-y)}{(1-x^k y^l)(1-x)(1-y)} \left[\frac{x}{1-x} \gamma_A - \frac{y}{1-y} \gamma_B \right] \right\} = 1 \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $x = \frac{z_{sA} e^{-\varepsilon_A}}{z_v}$ и $y = \frac{z_{sB} e^{-\varepsilon_B}}{z_v}$ — эффективные константы равновесия для перехода звена из объема на поверхность, а $z_v = (z_{VA}^r z_{VB}^t)^{1/L}$ — статистическая сумма звена в объеме, усредненная по составу сополимера (z_{VA} и z_{VB} — статистические суммы звеньев А и В в объеме раствора). В случае гибких решеточных цепей $z_{VA} = z_{VB} = 6$, $z_{sA} = z_{sB} = 4$, $\gamma_A = \gamma_B = \gamma = 1/4$, и следовательно, $x = 2/3 e^{-\varepsilon_A}$, $y = 2/3 e^{-\varepsilon_B}$.

На рис. 1 изображена фазовая диаграмма системы, рассчитанная для этого случая по формуле (17) для блок-сополимеров разного состава (рис. 1, а) и разной блочности (рис. 1, б). При пересечении кривых раздела фаз осуществляется фазовый переход второго рода, как это следует из формы кривых адсорбции (рис. 2) (см. также [6]).

Очевидно, специфика сополимера наиболее заметна при избирательном взаимодействии компонент с поверхностью, например, когда $-\varepsilon_A > 0$, т. е. «горячие» А-звенья выигрывают энергию при контакте с поверхностью, а «холодные» В-звенья, когда $-\varepsilon_B < 0$, ее проигрывают (нижний правый квадрат фазовой диаграммы рис. 1) или наоборот (верхний левый квадрат рис. 1). Именно такая ситуация отвечает ПАВ.

Как видно из рис. 1, область I, отвечающая адсорбированному состоянию, увеличивается как с возрастанием доли горячих звеньев в цепи ξ

(кривые 1–3 на рис. 1, а), так и с ростом длины блоков при заданном составе (рис. 1, б). Это дает принципиальную возможность использовать адсорбционные методы для разделения сополимеров не только по составу, но и по степени блочности.

Случай максимального перемешивания компонент ($k=l=1$) был рассмотрен в работе [9]. Как следует из формулы (17) и рис. 1, б (кривая 1), критические энергии компонент приближенно описываются линейной зависимостью $-\xi_A^c - \varepsilon_B^c \approx -2\varepsilon^c$, нарушающейся лишь в области весьма значи-

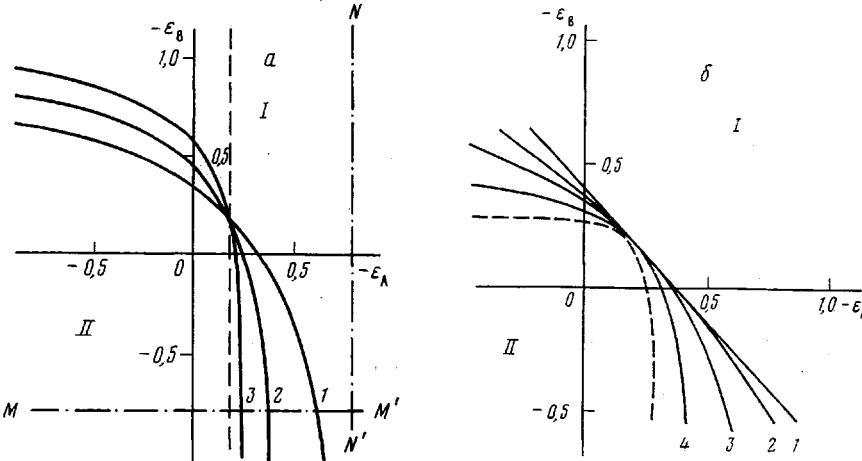


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы для блок-сополимеров разного состава (а) и блочности (б). Область I – адсорбированное, II – десорбированное состояние макромолекулы:

а — длина блока компоненты А, $k=5$, компоненты В $l=10$ (1); 15 (2); 25 (3); б — $\xi = 50\%$; $k=l=1$ (1); 3 (2); 5 (3); 10 (4); ∞ (пунктир)

тельных энергий отталкивания одного из компонент. Здесь $-\varepsilon^c$ — критическая энергия адсорбции гомополимера, равная в нашей модели $\ln 6/5 \approx \approx 0,18$. Однако в случае слишком мелкоблочных сополимеров (например, при $k=l=1$) существенное влияние на результаты оказывает выбор конкретной модели цепи. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать цепи, содержащие достаточно длинные блоки, что позволит в значительной степени исключить решеточные эффекты. Для блоков любой длины даже полный запрет попадания холодных блоков на поверхность не препятствует адсорбции при $-\varepsilon_A > -\varepsilon_A^c$, где $-\varepsilon_A^c$ тем меньше, чем длиннее блоки. Для длинных блоков $-\varepsilon_A^c \approx \ln(3/2) \approx 0,40$, что немногим больше критической энергии гомополимера $-\varepsilon^c = \ln(6/5) \approx 0,18$ (пунктир на рис. 1, б). Будем для определенности рассматривать правую часть фазовой диаграммы рис. 1. Ниже мы детально проанализируем два случая, когда фиксирована энергия сорбции одного из компонент и меняется энергия другого компонента. В первом случае зафиксирована энергия холодного компонента (сечение $M-M'$ на рис. 1, а), а во втором — горячего (сечение $N-N'$ на рис. 1, а). Как видно из формы фазовой диаграммы (рис. 1), сечение $M-M'$ всегда пересекает кривые раздела фаз (кривые 1–3 на рис. 1, а). Следовательно, изменение энергии притяжения горячего компонента всегда приводит к переводу макромолекулы любого состава из объема раствора на поверхность адсорбента. Напротив, во втором случае, когда изменяется энергия отталкивания холодного компонента, макромолекула заданного состава может оставаться адсорбированной, даже если попадание холодных звеньев на поверхность полностью запрещено (сечение $N-N'$ может не пересекать кривые раздела фаз на рис. 1, а).

На рис. 2 изображена степень сорбции θ в зависимости от энергии горячих или холодных звеньев. Как видно из рис. 2, в критических условиях, т. е. при пересечении кривых раздела фаз на рис. 1, $\theta=0$ и $\partial\theta/\partial\varepsilon \neq 0$.

Это свидетельствует о том, что адсорбция блок-сополимера так же, как и адсорбция гомополимера, осуществляется фазовым переходом второго рода. При изменении энергии притяжения горячих звеньев (рис. 2, а) профиль перехода в целом остается таким же, как для гомополимера. Уменьшение доли горячих звеньев ξ смещает начало кривых адсорбции в сторону больших энергий, причем сами кривые выходят на насыщение не достигнув значения $\theta=1$ (в отличие от гомополимера (пунктир на рис. 2, а)). Предельное значение θ убывает с уменьшением доли горячих

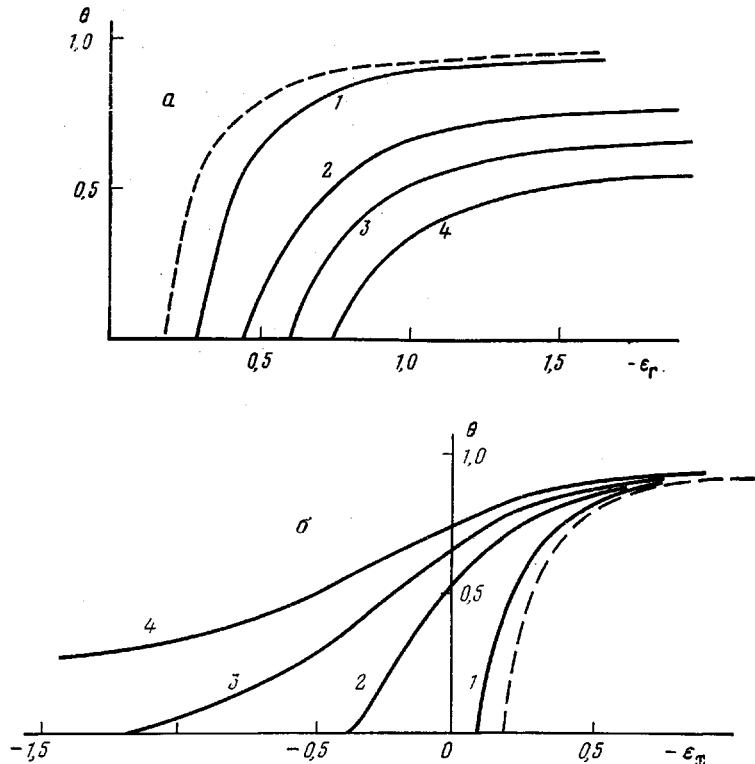


Рис. 2. Зависимость степени сорбции θ от энергии горячих ε_r (а) и холодных ε_x (б) звеньев; $L=10$:

а — $\varepsilon_x=-1$, $\xi_r=0,9$ (1); 0,7 (2); 0,6 (3); 0,5 (4); б — $\varepsilon_r=1$; $\xi_x=0,1$ (1); 0,3 (2); 0,4 (3); 0,5 (4). Пунктир — адсорбция гомополимера

звеньев ξ (рис. 2, а). Полученные результаты можно объяснить, привлекая данные рис. 3, а, на котором представлены парциальные степени сорбции горячих и холодных звеньев $\theta_r^n = \frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon_r} \frac{1}{\xi}$ и $\theta_x^n = \frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon_x} \frac{1}{1-\xi}$,

которые показывают, какая доля горячих и холодных звеньев адсорбирована на поверхности. Из рис. 3, а видно, что с ростом $-\varepsilon_r$, в основном происходит связывание с поверхностью горячих звеньев, увлекающих за собой небольшую часть холодных, адсорбция которых приводит к прогрызу $-\varepsilon_x$. Подавляющая часть холодных звеньев остается в растворе, образуя петли. Доля сорбированных холодных звеньев растет с уменьшением их отталкивания от поверхности (ср. кривые 1 и 3 на рис. 3, б).

С ростом размеров блоков (при фиксированном составе сополимера ξ) кривые адсорбции, слегка обостряясь, смещаются в сторону меньших энергий притяжения $-\varepsilon_r$ (рис. 4, а), а предельное значение θ определяется долей горячего компонента: $\theta \rightarrow \xi$. Таким образом, при больших энергиях притяжения в крупноблочной молекуле все горячие звенья лежат на поверхности, а практически все холодные звенья входят в петли.

Во втором случае, когда изменяется энергия холодных звеньев, кривые адсорбции имеют существенно иной вид (рис. 2, б). Увеличение доли горячих звеньев ξ не только сдвигает кривые к меньшим $-\varepsilon_x$, но и приводит к их сильному размытию, особенно в начальной части. С ростом отталкивания холодных звеньев происходит постепенный отрыв горячих звеньев, тем более плавный, чем больше ξ . Увеличение доли горячих звеньев ξ приводит к тому, что, начиная с некоторого значения ξ , макромолекула

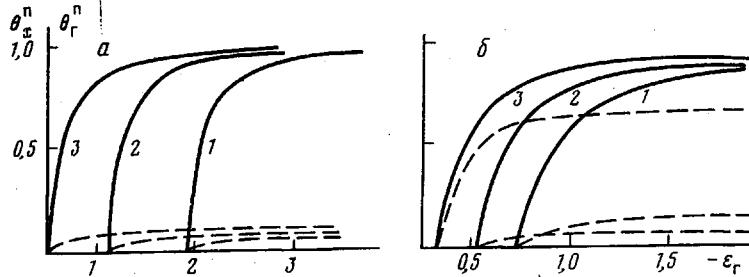


Рис. 3. Зависимость парциальных степеней сорбции θ_r^n (сплошные линии) и θ_x^n (пунктир) от энергии сорбции горячих звеньев $-\varepsilon_r$ в цепях разного состава ξ (а) и блочности (б):
а — $-\varepsilon_x = -1$, $L=20$, $\xi=0,15$ (1); 0,25 (2); 0,50 (3); б — $\xi=50\%$; $-\varepsilon_x = -1$, (1, 2); 0 (3).
Размеры блоков $k=l=5$ (1) и 10 (2, 3).

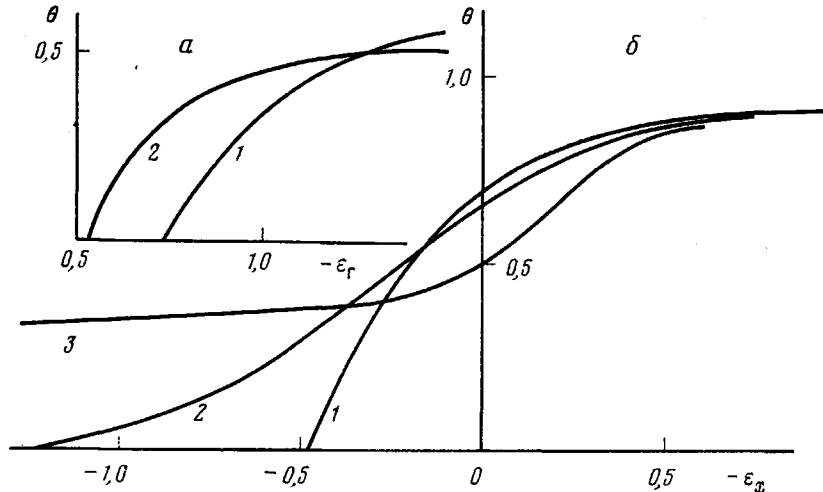


Рис. 4. Зависимость степени сорбции θ от энергии $-\varepsilon_r$ (а) и $-\varepsilon_x$ (б) для цепей разной блочности при фиксированном составе $\xi=50$ (а) и 40% (б):
а — $-\varepsilon_x = -1$; $L=10$ (1); 20 (2); б — $-\varepsilon_r = 1$, $L=5$ (1); 10 (2); 50 (3)

остается связанный с адсорбентом при любых энергиях $-\varepsilon_x$. Такая ситуация может реализоваться (как отмечалось выше), когда кривая раздела фаз на рис. 1, а лежит левее сечения $N-N'$. На рис. 2, б этому отвечает кривая 4, для которой $\theta > 0$ во всей области энергий $-\varepsilon_x$.

Сходным образом на кривые адсорбции влияет и увеличение размеров блоков при фиксированном составе ξ (рис. 4, б). С увеличением размеров блоков растягивается область энергий $-\varepsilon_x$, где макромолекула остается связанный с адсорбентом (рис. 4, б, кривые 1—2). Начиная с блоков некоторой длины (тем меньшей, чем больше $-\varepsilon_x$), цепь остается адсорбированной при любых значениях $-\varepsilon_x$. Такому случаю отвечает кривая 3 на рис. 4, б.

На рис. 5 и 6 отложены средние длины сорбированных участков l_n и петель l_m в зависимости от энергии горячих звеньев $-\varepsilon_r$ для макромоле-

кул с разным периодом L . Видно, что длина сорбированного участка l_n не зависит в широком интервале $-\varepsilon_r$ ни от периода цепи L , ни от длины l и энергии холодного блока $-\varepsilon_x$ (в случае достаточно сильного отталкивания $-\varepsilon_x < 0$) и определяется лишь длиной горячего блока k (рис. 5, а). Следует отметить, что длины блоков (k и l) должны быть не слишком малыми, иначе энтропийная невыгодность образования коротких петель может превысить энергетический проигрыш при контакте холодных звеньев

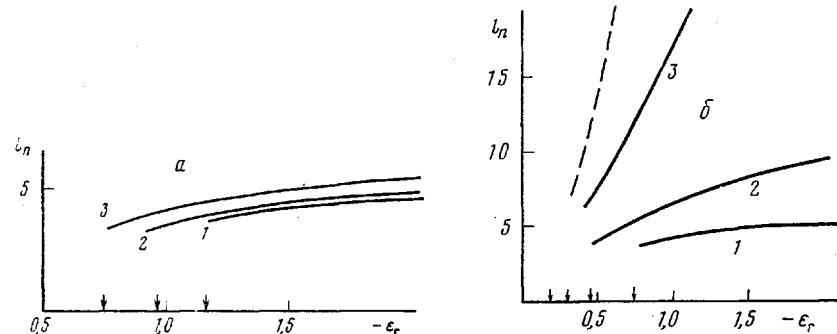


Рис. 5

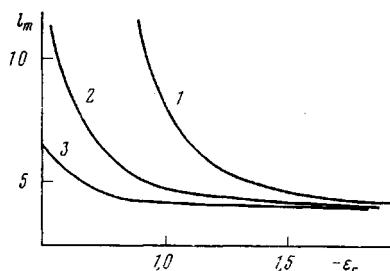


Рис. 6

с поверхностью, и сополимер будет адсорбироваться как гомополимер, образуя протяженные сорбированные участки, содержащие значительное число блоков (рис. 5, б). Если длина холодного блока не слишком мала (рис. 5, б, кривая 1, $l=5$), то увеличение притяжения горячих звеньев к поверхности приводит к образованию регулярной структуры, в которой длина сорбированного участка l_n не зависит (в широких пределах) от $-\varepsilon_r$ (плато на кривой 1). Если же l мало ($l \approx 1$), то, адсорбируясь, горячие блоки «затаскивают» за собой большую часть холодных звеньев, и длина адсорбированного участка l_n растет с увеличением $-\varepsilon_r$ (рис. 5, б, кривая 3), как и в случае гомополимера (пунктир на рис. 5, б).

Аналогично, в широкой области $\Delta\varepsilon_r$ длина петли l_m (рис. 6) слабо зависит от параметров системы (при достаточно сильном отталкивании $-\varepsilon_x < 0$). Подобно размерам сорбированных участков длина петель l_m определяется только размерами холодного блока и не зависит от длины горячего.

В ряде физически и технологически важных случаев может быть желательно создание приповерхностного слоя заранее заданной толщины. Так, например, для стабилизации незаряженных коллоидных частиц высокомолекулярными ПАВ необходимо, чтобы полимерные молекулы, связываясь с поверхностью частиц, образовывали петли, формирующие защитный слой. Такой слой может быть создан молекулами гомополимеров, когда энергия притяжения между звеньями цепи и поверхностью коллоидной частицы сравнительно невелика. Однако образовавшаяся структура будет неустойчива к изменению условий в системе, например, к варьированию растворителя. В случае малой концентрации гомополимерных молекул достаточно небольших изменений в энергии взаимодействия

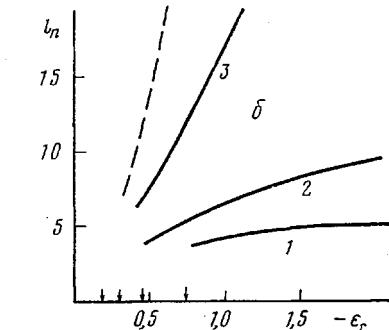


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость средней длины сорбированного участка l_n от $-\varepsilon_r$:

а — длина горячего блока $k=5$, длина холодного блока $l=15$ (1); 10 (2); 5 (3); б — $L=10$; $\xi=0,5$ (1); 0,7 (2); 0,9 (3). Пунктир — зависимость l_n для гомополимера. Стрелки — критические энергии сорбции ε_{rc}

Рис. 6. Зависимость средней длины петли l_m от энергии $-\varepsilon_r$ для цепей с фиксированной длиной $l=5$; $-\varepsilon_x=-1$; $k=5$ (1), 10 (2), 15 (3)

ствия полимер — адсорбент, чтобы полимерные цепи либо полностью выкладывались на поверхности частиц, либо вообще десорбировались в раствор, лишая тем самым коллоидные частицы стабилизирующего слоя. Устойчивость защитного слоя может быть существенно повышена использованием сополимеров. Как показывают результаты настоящей работы, при малой концентрации молекул блок-сополимеров в растворе на поверхности частиц образуется регулярная структура из петель, содержащих сорбционно-неактивные блоки и сорбированных участков из сорбционно-активных блоков. При этом размеры защитного слоя определяются только длиной холодных блоков, и образовавшаяся структура оказывается стабильной в широком интервале изменения параметров системы. Заметим, что для образования защитного слоя необходимы значительные энергии притяжения горячего компонента к поверхности частиц, что само по себе может привести к необратимости процесса и, следовательно, созданию прочных защитных слоев. Как известно, адсорбция поверхностно-активных полимерных молекул происходит, как правило, необратимо, что вызвано большими энергиями адсорбции [2]. Это также можно рассматривать как подтверждение настоящей теории.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Имайлова, П. А. Ребиндер, Структурообразование в белковых системах, «Наука», 1976.
2. А. А. Абрамзон, Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение, «Химия», 1975.
3. H. Inagaki, H. Matsuda, F. Katiyama, Macromolecules, 1, 520, 1968.
4. F. Katayama, H. Inagaki, T. Kataoka, Polymer J., 3, 470, 1972.
5. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965.
6. T. M. Birshtein, E. B. Zhulina, A. M. Skvortsov, Biopolymers, 18, 1171, 1979.
7. T. M. Birshtein, Macromolecules, 12, 715, 1979.
8. Т. М. Бирштейн, А. М. Ельяшевич, А. М. Сквортцов, Молек. биол., 5, 78, 1971.
9. K. Motomura, R. Matuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1248, 1971.

THE THEORY OF ADSORPTION OF REGULAR BLOCK COPOLYMERS ON THE INTERPHASE

Zhulina Ye. B., Skvortsov A. M., Birshtein T. M.

Summary

The accurate analytical theory of the adsorption of model lattice chains of regular block copolymers of various content on the interphase has been developed. The phase diagram, thermodynamic and structural characteristics of adsorbed macromolecules are calculated. It has been shown that the adsorption of long molecules is a second-order phase transition. When the change of the energy of adsorption-active component takes place the transition profile is analogous to the homopolymer case. An increase of the fraction of adsorption-active units promotes the beginning of the adsorption and enhances the degree of macromolecule binding. On the contrary, at the fixed energy of attraction of adsorption-active component when the energy of adsorption-unactive component is changed the curves of the transition are broadened. At the sharply differing adsorption activities of components the polymer molecule forms a sequence of adsorbed parts on the interphase and loops with the lengths depending on the «primary structure» of the chain. Such a regular structure is stable towards the change of external conditions in the wide range.