

УДК 541(64+18)

**МАШИННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, ПОКРЫТЫХ  
ОРИЕНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ МОНОСЛОЕМ**

*Халатур П. Г., Павлов А. С.*

Методом Монте-Карло исследовано изменение свободной энергии  $\Delta F_h$  при сближении двух твердых частиц, к поверхности которых привязаны гибкие полимерные цепи. Рассмотрена зависимость  $\Delta F_h$  от расстояния  $h$ , разделяющего поверхности частиц, степени заполнения поверхностью цепями, длины цепей и термодинамического качества растворителя. При достаточно высокой степени покрытия частиц их тесное сближение приводит к сильному отталкиванию даже в термодинамически плохом растворителе. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Известно [1–3], что полимерные молекулы, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, способны создавать защитные слои, стабилизирующие дисперсные системы и препятствующие коагуляции (т. е. агрегации частиц). Чаще всего стабилизирующее действие макромолекул проявляется для неводных дисперсий, когда механизм стабилизации, связанный с отталкиванием двойных электрических слоев частиц, практически не играет роли. Особенно эффективны как стабилизаторы коллоидов дифильные ПАВ, молекулы которых состоят из длинного углеводородного радикала («хвоста») и полярной концевой группы («головы»). Сильная адсорбционная связь концевых групп с диспергированными в неполярной жидкости гидрофильными частицами приводит к образованию на их поверхности весьма плотного монослоя — так называемого «ленгмюровского частокола». Аналогичная ситуация может возникать и тогда, когда в диспергирующей среде растворены подходящие блочные (типа *AB*) или привитые сополимеры (рис. 1). Если одна из частей таких макромолекул *A* плохо растворима в диспергирующей среде и обладает повышенным сродством к поверхности частиц, то она служит «якорем», обеспечивающим прочную связь макромолекулы как целого с частицей. Другие же (растворимые) части макромолекул *B* направлены в сторону растворителя и при достаточно высокой их поверхностной концентрации образуют ориентированный моносвой, выступающий в качестве защитной оболочки. Наконец, необходимо отметить также возможность непосредственного химического (ковалентного) связывания полимерных молекул с поверхностью диспергированных частиц. Такой путь повышения агрегативной устойчивости получил название «суперстабилизации» [3]. Многочисленные конкретные примеры систем, для которых реализуются названные выше случаи стабилизации, приведены в обзоре Винцента [3]. Характерной особенностью подобных систем является то, что при контакте коллоидных частиц отрыв макромолекул от поверхности или их выталкивание из зоны контакта обычно не происходит [1–3]. Поэтому степень заполнения поверхности цепями (или площадь *A*, приходящаяся на одну цепь на поверхности) можно считать во время взаимодействия частиц постоянной. Следовательно, силы, действующие между сблизившимися частицами, определяются в основном взаимодействием самих цепей, принадлежащих разным монослоям. В этом заключается важное отличие от равновесной адсорбции, когда отрыв макромолекул от поверхности допускается, а ха-

рактер взаимодействия коллоидов определяется работой десорбции макромолекул и их концентрацией в объеме раствора.

Цель данной работы — исследование взаимодействия двух ориентированных полимерных монослоев при постоянной степени заполнения поверхности цепями. Задача решается с помощью метода машинного моделирования Монте-Карло.

Дадим краткое описание использованной нами модели (детали, связанные с машинным моделированием невзаимодействующих друг с другом монослоев, изложены в работе [4]; схематичное изображение такой системы приведено на рис. 1, а).

Рассматривали взаимодействие поверхностных монослоев, образованных цепями ПЭ. Характеристики модели отдельной ПЭ-цепи, входящей в моносвой, полностью совпадали с описанными ранее [5]. Учитывали энер-

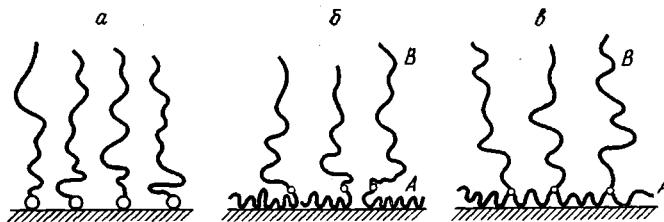


Рис. 1. Схематическое изображение поверхностных монослоев, образованных полимерными цепями: а — моносвой, образованный дифильными поверхностью-активными молекулами (типа жирных кислот или липидов); б — моносвой, образованный блочным (AB) сополимером (плохо растворимая часть A адсорбирована на поверхности, а часть B хорошо растворима и обращена в сторону растворителя); в — моносвой, образованный хорошо растворимыми частями B привитого сополимера (часть A обладает повышенным сродством к поверхности)

гетическую неэквивалентность *транс* (*T*) и *гош* (*G*) поворотных изомеров С—С-связей и взаимозависимость конформаций соседних связей. Геометрические и энергетические параметры цепи принимали следующими:  $l_{cc} = -0,153$  нм;  $\angle CCC = 112^\circ$ ; углы внутреннего вращения 0 и  $\pm 120^\circ$ ;  $\Delta E_{Tg} = -2,09$ ,  $\Delta E_{gg} = 4,18$  и  $\Delta E_{cc} = 12,6$  кДж/моль. При генерировании цепей методом Монте-Карло вводили также малые случайные колебания валентных углов (с амплитудой  $4^\circ$ ) и торсионных углов (с амплитудой  $8^\circ$ ) возле указанных равновесных положений. В пределах каждого монослоя цепи постоянно контактировали одним из концов с непроницаемой для них плоскостью  $OXY$  (поверхность частицы), вдоль которой они могли перемещаться. Кроме того, допускалось вращение цепей как целого вокруг оси  $OZ$ , перпендикулярной к поверхности. Предполагалось, что коллоидные частицы велики настолько, что при сближении они могут рассматриваться как гладкие параллельные пластины. На участке поверхности в форме квадрата с площадью  $S$  размещали  $m$  цепей, так что площадка, приходящаяся на одну цепь, была  $A = S/m$ . На эту систему в направлениях  $OX$  и  $OY$  накладывали периодические граничные условия: любая цепь, вышедшая через какую-либо боковую грань основной ячейки, продолжалась за ее пределами и одновременно вводилась обратно в ячейку через противоположную грань симметричным образом. Следовательно, в боковых направлениях система была по сути бесконечна, однако обладала трансляционной периодичностью. Взаимодействующие монослои предполагались идентичными; они рассматривались как взаимные зеркальные (с инверсией) отражения, расположенные друг от друга на заданном расстоянии  $h$  ( $h$  — расстояние, разделяющее поверхности частиц, или расстояние между плоскостями привязки цепей).

Последовательность вычислений была следующей. Построение каждой конфигурации начинали с того, что на площади  $S$  случайным образом «выбрасывали»  $m$  точек; они служили началом цепей. Самонепересекающиеся цепи (жесткий диаметр групп  $CH_2$ ,  $d=0,3$  нм) строили последова-

тельным удлинением до достижения заданного числа звеньев  $N$  в каждой цепи. Таким образом генерировали  $\Omega$  независимых конфигураций монослоя, в которых отсутствовали пересечения внутри отдельных цепей, а также пересечения между разными цепями и между цепями и поверхностью привязки (детали описаны в работе [4]). Статистический вес  $i$ -той конфигурации  $\sigma_i = \exp(-E_i/kT)$ . Здесь  $E_i$  – потенциальная энергия внутри и межмолекулярных взаимодействий  $\text{CH}_2\dots\text{CH}_2$ , описываемых при  $r \geq d$  функцией  $f(r) = \epsilon(4d/3r)^{12} - 2\epsilon(4d/3r)^6$  (при  $r > 2d$  полагали  $f=0$ ). После построения ансамбля из  $\Omega$  конфигураций для каждой конфигурации монослоя получали идентичный «образ», являющийся результатом зеркального отражения координат от плоскости  $OXY$  и поворота на  $180^\circ$  вокруг оси  $OZ$ , проходящей через центр основной ячейки. Монослои вводили в соприкосновение со своими «образами» цепями навстречу друг другу. Если при этом для заданного  $h$  возникало перекрывание звеньев ( $r < d$ ) либо пересечение цепей с противоположной плоскостью привязки, то такую конфигурацию отбрасывали. В противном случае определяли статистический вес  $\sigma^* = \exp(-E^*/kT)$ , где  $E^*$  – потенциальная энергия взаимодействия цепей, принадлежащих монослою и его «образу». Расчет  $E^*$  проводили с использованием функции  $f(r)$ . В итоге получали  $\Omega^*$  конфигураций ( $\Omega^* \leq \Omega$ ), соответствующих системе из двух монослоев, разделенных заданным расстоянием  $h$ .

Описанная процедура позволяла при известных значениях  $\Omega$ ,  $\Omega^*$ ,  $\sigma$  и  $\sigma^*$  определять изменение свободной энергии системы  $\Delta F_h = F_h - F_\infty$ , являющееся результатом сближения двух монослоев из бесконечности до данного расстояния. В частности, при  $\epsilon=0$   $\Delta F_h = -kT \ln(\Omega^*/\Omega)$ . Для всех  $h$  величина  $\Omega^*$  была не меньше  $10^3$ .

Расчеты проводили в основном для двух систем, соответствующих следующим значениям параметров:  $N=201$ ,  $m=1$ ,  $A=4 \text{ нм}^2$  (*a*);  $N=16$ ,  $m=4$ ,  $A=0,563 \text{ нм}^2$  (*b*). Температуру принимали постоянной и равной  $303 \text{ К}$ . Параметр  $\epsilon$  в потенциале  $f(r)$  варьировался. Он характеризовал термодинамическое качество растворителя, т. е. определял эффективное средство между молекулами диспергирующей среды и полимерными цепями. При  $\epsilon=0$  между звеньями действовали только силы отталкивания за счет взаимной непроницаемости звеньев. Следовательно, в этом случае диспергирующая среда являлась термодинамически хорошим (атермическим) растворителем для макромолекул. Результатом увеличения  $\epsilon$  было усиление притяжения звеньев друг к другу; тем самым моделировалось ухудшение термодинамического качества растворителя. Далее параметр  $\epsilon$  выражается в единицах  $kT$ .

Прежде всего рассмотрим средние размеры цепей:  $\langle r^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между концами и  $\langle s^2 \rangle$  – среднеквадратичный радиус инерции. Для свободной (не привязанной к поверхности) 201-звенной цепи при  $\epsilon=0$   $\langle r^2 \rangle = 50,1$  и  $\langle s^2 \rangle = 7,73 \text{ нм}^2$  (в условиях  $\theta$ -растворителя, чему для нашей модели отвечает  $\epsilon_0 \approx 0,1$ ,  $\langle r_0^2 \rangle = 35,9 \text{ нм}^2$ ). Отдельная цепь, привязанная за один конец к непроницаемой поверхности, имеет несколько большие размеры: при  $\epsilon=0$   $\langle r^2 \rangle$  и  $\langle s^2 \rangle$  возрастают приблизительно в 1,2 и 1,03 раза соответственно. При переходе же к плотному поверхностному монослою (т. е. при наложении периодических граничных условий в боковом направлении) размеры цепей резко увеличиваются. Так, при  $\epsilon=0$  для системы *a* нашли:  $\langle r^2 \rangle = 110 \text{ нм}^2$  и  $\langle s^2 \rangle = 12 \text{ нм}^2$ . Аналогичные данные были получены и для системы *b*.

Таким образом, при заданных значениях параметра  $A$  цепи в отдельных монослоях сильно перекрываются. Это приводит к их вытягиванию и ориентированию в направлении нормали к поверхности частиц (см. также работу [4]). Следовательно, обе рассматриваемые системы *a* и *b* моделируют такую ситуацию, когда на поверхности коллоидных частиц имеется ориентированный мономолекулярный слой цепей.

Ниже приведены значения  $\Delta F_h/kT$  (отнесенные на единицу площади), полученные при  $h=8 \text{ нм}$  для системы *a* в результате трех независимых расчетов (для различных последовательностей случайных чисел); в каждом случае количество независимо генерированных конфигураций  $\Omega^* =$

Расчет, №	1	1	1	2	2	2	3	3	3
$\varepsilon$	0	0,04	0,08	0	0,04	0,08	0	0,04	0,08
$\Delta F_h/kT$	0,668	0,520	0,188	0,688	0,478	0,270	0,643	0,505	0,490

Как видно, воспроизводимость результатов вполне удовлетворительная. Разброс увеличивается с ростом параметра  $\varepsilon$ . Поэтому в данной работе значение  $\varepsilon$  не превышало 0,08 для системы *a* и 0,16 для системы *b*. Уменьшение  $h$  приводило к сильному выбыванию конфигураций из-за стерических ограничений; соответственно возрастало машинное время. Так, при  $h=6$  нм генерирование 1000 конфигураций ( $\Omega^*=1000$ ) заняло для системы *a* около 20 часов на БЭСМ-6. Отметим, что при  $h=6$  нм плотность звеньев в зазоре между частицами составляет  $\sim 60\%$  от плотности расплава ПЭ.

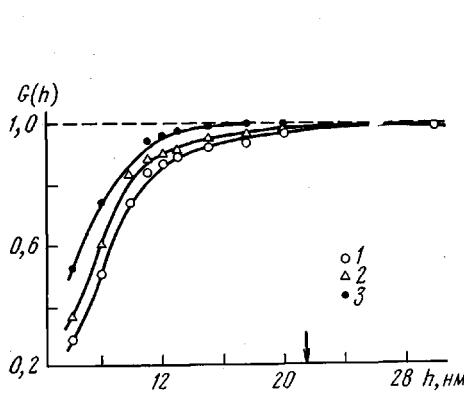


Рис. 2

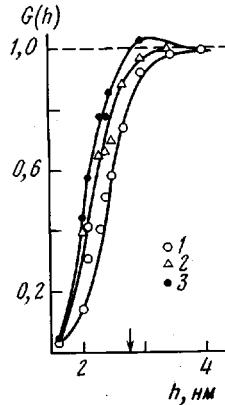


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $G(h)$  от  $h$  для системы 201-звенных цепей (система *a*) при  $A=4$  нм $^2$  и 303 К.  $\varepsilon=0$  (1); 0,04 (2) и 0,08 (3). Стрелка на оси абсцисс – величина  $D=2 \cdot \langle r^2 \rangle^{1/2}$ , где  $\langle r^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между концами цепей при  $\varepsilon=0$

Рис. 3. Зависимость  $G(h)$  от  $h$  для системы *b* ( $N=16$ ,  $m=4$  и  $A=0,563$  нм $^2$ ).  $\varepsilon=0$  (1), 0,08 (2) и 0,16 (3)

Результаты расчета для систем *a* и *b* показаны на рис. 2 и 3 в виде зависимостей функции  $G(h)=\exp(-\Delta F_h/kT)$  от  $h$ . Функция  $G(h)$  определяет вероятность (по отношению к случаю  $h \rightarrow \infty$ , когда  $G=1$ ) расположения двух монослоев на данном расстоянии  $h$  при их сближении. Значения  $G(h)<1$  отвечают невыгодности данного  $h$ ; напротив, при  $G(h)>1$  конфигурация из двух взаимодействующих сближенных частиц является более предпочтительной по сравнению с разведенными на бесконечно большое расстояние частицами.

Отметим, что входящая в функцию  $G$  величина свободной энергии взаимодействия  $\Delta F_h$  всюду в статье относится к единице площади поверхности (т. е. на 1 нм $^2$ ). Что же касается вероятности сближения двух плоских однородных монослоев, то она, очевидно, экспоненциально зависит от площади этих монослоев.

Из рис. 2 и 3 следует, что заметное отклонение  $G(h)$  от единицы наблюдается при сближении двух монослоев на некоторую дистанцию  $D$ , когда цепи монослоев входят в контакт. Естественно отождествить  $D$  с удвоенной средней толщиной отдельного монослоя, которая оказывается близкой к величине  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  для его цепей. Соответствующие значения  $D=-2\langle r^2 \rangle^{1/2}$  при  $\varepsilon=0$  отмечены на оси абсцисс рис. 2 и 3 стрелкой. Из рис. 2 и 3 можно заключить, что при  $h \leq D$  между цепями двух монослоев возникает расталкивающая сила (равная  $-\partial \Delta F_h / \partial h$ ), быстро растущая по мере уменьшения  $h$ . При  $h \leq 2\langle s^2 \rangle^{1/2}$  дальнейшее сближение монослоев становится практически невозможным. Резкая невыгодность взаимодействия монослоев существует как при чисто отталкиватальном взаимодействии звеньев цепей ( $\varepsilon=0$ ), так и при «включении» достаточно сильного их притяжения ( $\varepsilon \leq 0,1$ ), когда моделируются условия термодинамически

плохого растворителя (рис. 2). Рост параметра  $\varepsilon$  ведет к некоторому уменьшению  $D$ . Если увеличивать  $\varepsilon$  при слабом перекрывании монослоев, то цепи разных монослоев не вытягиваются навстречу друг другу, а, напротив, поджимаются и уходят из зоны контакта; в результате  $G \rightarrow 1$  (рис. 2). Следовательно, при не слишком больших  $\varepsilon$  энергетически более выгодным является уплотнение отдельных монослоев за счет поджатия цепей, а не взаимопроникновение монослоев и достижение энергетического выигрыша за счет межмолекулярного взаимодействия.

Результаты, полученные для системы *a*, могут быть качественно соотнесены с экспериментом. Так, в работе [6] изучали дисперсию в гептане твердых частиц ПММА (со средним диаметром  $\sim 300$  нм), к поверхности которых были химически привиты цепи поли-12-гидроксистеариновой кислоты, для которых гептан является хорошим растворителем. Площадь  $A$ , приходящаяся на одну цепь на поверхности, была найдена равной  $5,4 \text{ нм}^2$ ; длина отдельной полностью распрямленной цепи оценена в  $\sim 20$  нм, а средняя толщина поверхностного слоя оказалась равной  $10-13$  нм. Было установлено, что сближение двух частиц на расстояние  $\sim 12$  нм вызывает сильное отталкивание монослоев, возрастающее приблизительно на порядок при  $h \sim 0$  [6]. Возможность непосредственного контакта частиц связана с довольно низкой степенью заполнения поверхности цепями. Для рассматриваемой нами модельной системы *a* (с более высокой степенью заполнения поверхности ( $A=4 \text{ нм}^2$ )) возрастание  $\Delta F_h$  на порядок наблюдается при уменьшении  $h$  от 12 до 6 нм.

Взаимодействие дисперсных частиц ПММА (средний размер частиц  $77,5$  нм) с привитыми к поверхности цепями поли-12-гидроксистеариновой кислоты исследовали также в работе [7]. Было показано, что при средней толщине поверхностного слоя 9 нм заметное взаимодействие проявляется при сближении двух частиц на расстояние между их поверхностями  $h \simeq \sim 18$  нм (рис. 2).

Аналогичные закономерности обнаруживает система *b*, состоящая из сравнительно коротких цепей  $C_{16}$ . Отметим, что такая система может служить также удобной моделью бислойной липидной мембранны. Из рис. 3 видно, что в данном случае при уменьшении  $h$  происходит более резкое падение  $G(h)$ ; это связано как с малой длиной цепей, так и с весьма высокой степенью заполнения поверхности, близкой к предельной. При  $h = -1,6$  нм (минимальное расстояние, достигнутое в расчете)  $G(h) = 4,2 \cdot 10^{-2}$  ( $\varepsilon = 0$ ) и  $4,7 \cdot 10^{-2}$  ( $\varepsilon = 0,16$ ). Заметим, что плотность звеньев в зоне перекрывания монослоев близка в этом случае к плотности звеньев в жидкокристаллическом ПЭ.

Для системы цепей  $C_{16}$  исследовали также роль, которую играет уплотнение поверхностных монослоев. Ниже приведены значения  $\Delta F_h/kT$  (отнесенные на единицу поверхности) для различных величин  $A = S/m$  ( $m = -4$ ) при  $h = 2,5$  нм и  $\varepsilon = 0$ .

$A, \text{ нм}^2$	$0,563$	$0,490$	$0,423$
$\Delta F_h/kT$	$0,542$	$0,872$	$1,12$

Как и следовало ожидать, увеличение степени заполнения поверхности цепями (уменьшение  $A$ ) делает монослои менее проницаемыми друг для друга. Этот вывод находит экспериментальное подтверждение. Так, в работе [8] изучали неводные дисперсии  $\text{SiO}_2$ , стабилизированные прививкой к поверхности частиц ПС с различной ММ. Оценка степени покрытия частиц  $\text{SiO}_2$  привитыми молекулами ПС показала [8], что стабильность дисперсий возрастает с увеличением степени покрытия.

Вернемся к результатам, показанным на рис. 3. Видно, что если задать сильное притяжение звеньев ( $\varepsilon = 0,16$ ), то на зависимости  $G(h)$  от  $h$  в области  $h \simeq 2\langle r^2 \rangle^{1/2}$  возможно появление небольшого пика, отвечающего состоянию скрепленных друг с другом монослоев. Это состояние при данном значении  $\varepsilon$  оказывается несколько более устойчивым, чем состояние разведенных на бесконечность монослоев. Конечно, судить о том, насколько реалистичны такие большие значения параметра  $\varepsilon$ , до-

вольно трудно. Тем не менее заметим, что оптимальная дистанция  $h \approx 3$  нм, полученная в обсуждаемом случае для исследованной нами модели, является вполне разумной в сопоставлении с аналогичными реальными системами. Среди последних можно, в частности, назвать черные углеводородные пленки (бислои), образованные двумя соприкасающимися друг с другом монослоями ПАВ в водной среде. Так, экспериментальное изучение [9] электрической емкости черной пленки, образованной молекулами стеариновой кислоты (углеводородный радикал  $C_{18}$ ), показало, что для равновесной толщины углеводородной сердцевины значение  $h = 2,95$  нм. Найденная нами величина находится в разумном согласии с этим значением<sup>1</sup>. Интересное исследование взаимодействия цепей двух ориентированных монослоев, построенных из молекул производных олеиновой кислоты ( $C_{18}$ ), было проведено в работе [10]. Анализ показал [10], что при сближении монослоев заметное стерическое отталкивание цепей начинается в области  $h \approx 4,5$  нм. Этот результат также может быть сопоставлен с расчетными данными на рис. 3. Как видно, отличия от рассмотренной модельной системы цепей  $C_{18}$  не слишком велики.

Таким образом, описанные выше машинные эксперименты показывают, что привязанные к поверхности полимерные цепи при достаточно высокой степени покрытия частиц являются эффективными стабилизаторами коллоидов. Стабилизирующее действие в значительной мере сохраняется даже в том случае, когда диспергирующая среда выступает по отношению к полимерным цепям как термодинамически плохой растворитель. Это может быть объяснено тем, что силы, возникающие при сближении полимерных монослоев, обусловлены двумя причинами: отталкиванием звеньев цепей, принадлежащих разным монослоям (по крайней мере при  $T > \theta$ ), и энтропийными потерями, связанными с деформацией цепей и не зависящими от термодинамического качества растворителя.

Авторы выражают благодарность Ю. Г. Паполову за обсуждение результатов работы и Г. Ф. Шадрину за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вояцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975, гл. 9, с. 259;  
Osmond D. W. J., Vincent B., Waite F. A. Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 253, № 4, p. 676.
2. Lyklema J. Advances Colloid and Interface Sci., 1968, v. 2, № 2, p. 65.
3. Vincent B. Advances Colloid and Interface Sci., 1974, v. 4, № 2-3, p. 193.
4. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2061.
5. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
6. Doroszkowski A., Lamourne R. J. Polymer Sci C, 1971, № 34, p. 253.
7. Cairns R. J. R., Van Megen W., Ottewill R. H. J. Colloid and Interface Sci., 1981, v. 79, № 2, p. 551.
8. Clarke J., Vincent B. J. Colloid and Interface Sci., 1981, v. 82, № 1, p. 208.
9. Кругляков П. М., Ровин Ю. Г., Корецкий А. Ф. В кн.: Поверхностные явления в жидкостях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975, с. 221.
10. Andrews D. M., Manev E. D., Haydon D. A. Special Discuss. Faraday Soc., 1970, № 1, p. 46.

Калининский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
19.VI.1982

#### COMPUTER SIMULATION OF INTERACTION OF COLLOID PARTICLES COVERED BY ORIENTED POLYMERIC MONOLAYER

*Khalatur P. G., Pavlov A. S.*

#### Summary

The change of free energy  $\Delta F_h$  at rapprochement of two solid particles having the flexible polymer chains binded to their surface has been studied by Monte Carlo method. The dependence of  $\Delta F_h$  on the distance  $h$  between surfaces of particles, degree of filling of surfaces by chains, chain length and thermodynamic quality of the solvent is derived. At rather high degree of covering of particles their tight rapprochement results in the strong repulsion even in thermodynamically poor solvent. The results obtained are in agreement with experimental data.

<sup>1</sup> Следует, конечно, учитывать, что структура углеводородных бислоев помимо чисто ван-дер-ваальсового взаимодействия групп цепей определяется весьма сложными гидрофильными и гидрофобными эффектами.