

УДК 541(64+18):532.77

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ  
В ПОЛИМЕРНОМ РАСТВОРЕ**

*Халатур П. Г., Павлов А. С.*

С помощью метода Монте-Карло исследовано влияние полимерных цепей на взаимодействие двух коллоидных частиц, моделируемых плоскокапараллельными пластинами. Рассчитано изменение свободной энергии системы в зависимости от расстояния между поверхностями частиц. Рассмотрено влияние термодинамического качества растворителя (диспергирующей среды) и характера взаимодействия звеньев цепи с поверхностью частиц.

Как известно [1, 2], макромолекулы могут оказывать сильное влияние на устойчивость дисперсных систем. Это связано с тем, что растворенные в диспергирующей среде полимерные молекулы изменяют характер взаимодействия коллоидных частиц. Повышение устойчивости дисперсной системы определяется как ее стабилизация; понижение устойчивости может приводить к агрегации частиц (коагуляции). Какой из этих эффектов будет иметь место, зависит от многих факторов и, в частности, от термодинамического качества растворителя (т. е. от особенностей диспергирующей среды), концентрации полимера, возможности его адсорбции на поверхности частиц и т. д.

С целью изучения общих закономерностей, связанных с влиянием макромолекул на взаимодействие коллоидных частиц, недавно в работе Кларка и Лала [3] был поставлен следующий машинный эксперимент. Рассматривали отдельную 100-звенную цепь (размещенную на тетраэдрической решетке) в зазоре между двумя параллельными пластинами, отстоящими друг от друга на заданном расстоянии  $h$  (рис. 1). Учитывали запрет самопересечений цепи и непроницаемость пластин для звеньев. С помощью метода Монте-Карло для такой системы было рассчитано изменение свободной энергии  $\Delta F_h$  ( $\Delta F_h = F_h - F_\infty$ ) в зависимости от  $h$ . Очевидно, что рассмотренная Лалом модель соответствует системе из двух достаточно больших (по сравнению с размерами цепи) коллоидных частиц, погруженных в разбавленный атермический раствор полимера; при этом адсорбция цепей на поверхности отсутствует. Понятно, что в этом случае полимерная цепь, находящаяся в зазоре, может лишь препятствовать сближению двух частиц (при любых  $h \Delta F_h \geq 0$ ). Именно это и было показано в работе [3].

В данной работе используется такая же постановка задачи, как и в работе [3]. Схематическое изображение моделируемой системы дано на рис. 1. Новым по сравнению с работой [3] является: рассмотрение более реалистической модели полимерной цепи; учет ее адсорбционного взаимодействия с поверхностью частиц; учет как взаимного отталкивания, так и притяжения звеньев макромолекулы. Близкая по характеру задача решалась также в работах [4, 5], где исследовали поведение гауссовой цепи в щели между двумя плоскокапараллельными пластинами.

**Модель и метод расчета.** Нами была использована описанная ранее [6] модель цепи ПЭ. Назовем ее основные характеристики. Структурные параметры: длина связи С—С 0,153 нм, угол ССС 112°, значения углов внутреннего вращения 0, 120 и 240°. Разности между потенциальными энергиями поворотных изомеров:  $\Delta E_{tg} = 2,09$ ,  $\Delta E_{cc} = 4,18$  и  $\Delta E_{cg} = -12,6$  кДж/моль ( $T$  — транс-изомер,  $G$  и  $G^*$  — правый и левый гош-изомеры). Различные конформации цепи строили на ЭВМ методом Монте-Карло по алгоритму, описанному в работе [6]. При этом, согласно работе [6],

учитывали как поворотную изомеризацию, так и малые случайные колебания валентных (с амплитудой 4°) и торсионных углов (с амплитудой 8°) возле указанных выше равновесных положений.

Звенья цепи (группы CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>) предполагались взаимно непроницаемыми. Жесткий диаметр звена  $d=0,3$  нм. При  $r \geq d$  взаимодействие звеньев (через 5 и более связей C—C) описывали функцией  $f(r) = -\epsilon(4d/3r)^{12} - 2\epsilon(4d/3r)^6$  (для  $r > 2d$  полагали  $f=0$ ). При  $\epsilon=0$  рассматриваемая система полимер — растворитель являлась атермической. Результатом увеличения  $\epsilon$  было усиление взаимного притяжения звеньев, что моделировало ухудшение термодинамического качества растворителя.

При моделировании адсорбционного взаимодействия между цепью и поверхностью мы во многом повторяли методику, использованную в рабо-

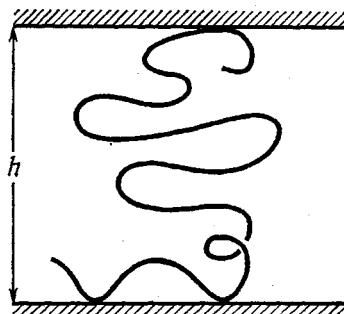


Рис. 1. Схематическое изображение полимерной цепи, находящейся в зазоре между двумя параллельными пластины (поверхности коллоидных частиц), расстояние между которыми равно  $h$ .

тах [7, 8] при изучении адсорбции решеточной цепи на плоской поверхности. Как и в работах [7, 8], предполагали, что поверхность адсорбента (т. е. поверхность коллоидных частиц) плоская и однородная. Взаимодействие между звеньями цепи и поверхностью частиц описывалось потенциалом

$$f'(r) = \begin{cases} \infty & \text{при } r < d/2 \\ \chi & \text{при } d/2 \leq r < 3d/2 \\ 0 & \text{при } r \geq 3d/2 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $r$  — расстояние между центром звена и поверхностью,  $\chi$  — энергетический параметр, который далее (как и параметр  $\epsilon$ ) выражается в единицах  $kT$ . Величина  $\chi$  представляет собой по сути разницу свободных энергий, которая получается при замене контактов типа «растворитель — полимер» и «растворитель — поверхность» на контакты типа «полимер — поверхность» и «растворитель — растворитель». Как и в работе [8], вариация параметра  $\chi$  моделировала изменение сорбционной активности поверхности адсорбента. При  $\chi=0$  между звеньями и поверхностями действовали исключительно силы отталкивания за счет их взаимной непроницаемости. Увеличение  $\chi$  приводило к дополнительному отталкиванию, что соответствовало понижению способности цепи к адсорбции и моделировало добавление десорбирующего агента в систему. Напротив, отрицательные значения  $\chi$  отвечали предпочтительности контактирования звеньев с поверхностями.

Согласно использованному нами методу генерирования цепей [6], статистический вес  $i$ -той конфигурации системы цепь — пластины выражался

$$\sigma_i^{(1)} \sigma_i^{(2)} = \exp \left[ - \sum_{k=1}^{N-5} \sum_{l=k+5}^N f(r_{kl}) \right] \exp(-\chi m_i),$$

где  $m_i$  — число контактов звеньев цепи с поверхностями, определяемое неравенствами формулы (1),  $N$  — число звеньев в цепи.

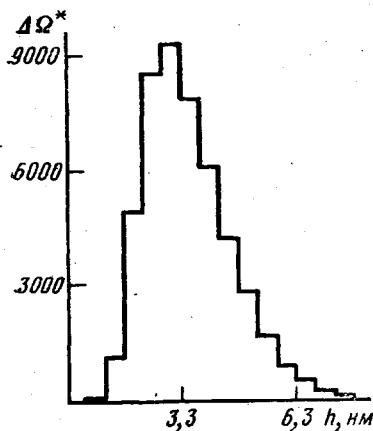


Рис. 2

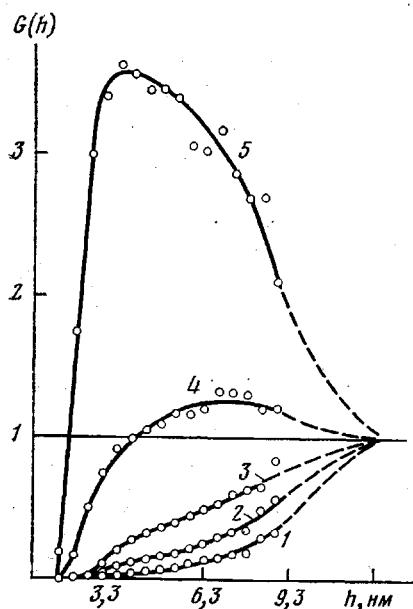


Рис. 3

Рис. 2. Гистограмма  $\Delta\Omega^*$  для 101-звенной ПЭ-цепи (общее число генерированных конформаций  $\Omega=48 000$ )

Рис. 3. Функция  $G(h)$  для 101-звенной ПЭ-цепи ( $N=101$ ), находящейся в термодинамически хорошем растворителе ( $\varepsilon=0$ ), при 413 К и  $\chi=0,10$  (1), 0,05 (2), 0 (3), -0,05 (4) и -0,10 (5)

Рис. 4. Зависимость функции  $X=G_{\varepsilon=0,05}(h)/G_{\varepsilon=0}(h)$  от  $h$  для  $N=101$  и 413 К и  $\chi=0,10$  (а), 0,05 (б), 0 (с), -0,05 (д)

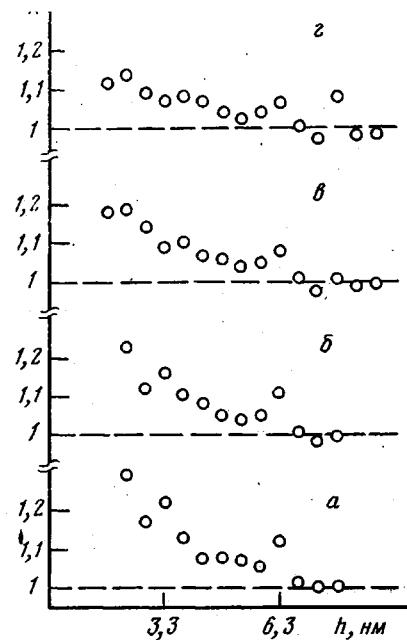


Рис. 4

Функцию  $\Delta F_h$  при заданном расстоянии между пластинами вычисляли аналогично тому, как это делалось в работе [3], из

$$G(h) = \exp(-\Delta F_h/kT) = \sum_{i=1}^{\Omega^*} \sigma_i^{(1)} \sigma_i^{(2)} / \sum_{i=1}^{\Omega} \sigma_i^{(1)} \quad (2)$$

Здесь  $\Omega$  — общее число генерированных при  $h \rightarrow \infty$  самонепересекающихся цепей, а  $\Omega^*$  — та их часть, которая при данном  $h$  удовлетворяет неравенству  $r \geq d/2$  в выражении (1). Ясно, что при  $h \rightarrow \infty$  имеем:  $\Omega/\Omega^* \rightarrow 1$  и  $\sigma^{(2)} \rightarrow 1$ , следовательно,  $G(\infty)=1$  или  $\Delta F_\infty=0$ . В случае, когда  $\varepsilon=\chi=0$ , эта формула переходит в

$$G(h) = \Omega^*/\Omega \quad (3)$$

Выражение  $\Delta(\Omega^*/\Omega)/\Delta h$  определяет функцию распределения (гистограмму) протяженностей цепи в направлении  $h$ .

Обсуждаемые ниже расчеты проводили для ПЭ-цепи, состоящей из  $N=101$  звеньев (100 связей С—С), при 413 К. Заметим, что температура в рассматриваемой нами модели определяет только гибкость цепи.

Число  $\Omega$ , входящее в формулы (2) и (3), составило 48 000. Полученная гистограмма  $\Delta\Omega^*$  (при  $\Delta h=0,5$  нм) показана на рис. 2.

**Обсуждение результатов.** На рис. 3 приведена функция  $G(h)$ , рассчитанная при различных значениях параметра  $\chi$  и  $\varepsilon=0$ . Согласно выражению (2), функция  $G(h)$  определяет относительную вероятность (по отношению к случаю  $h \rightarrow \infty$ ) того, что две плоскопараллельные пластиинки (коллоидные частицы), между которыми заключена цепь, сближаясь друг с другом, расположатся на расстоянии  $h$ . Очевидно, что взаимодействие между пластиинами, обусловленное присутствием цепи, проявляется, лишь если  $h \leq L$ , где  $L$  — длина полностью распрямленной цепи ( $L_{101} \approx 12,7$  нм). При  $h > L$  взаимодействие отсутствует и, следовательно, для любых значений  $\chi$  и  $\varepsilon$   $G(h)=1$  (или  $\Delta F_h=0$ ). Значения  $G(h) < 1$  соответствуют невыгодности нахождения коллоидных частиц на данном расстоянии  $h$  между их поверхностями; напротив, если это расстояние является предпочтительным (по сравнению с  $h > L$ ), то  $G(h) > 1$ .

К сожалению, развернутые конформации цепи, имеющие протяженность, близкую к  $L$ , генерируются весьма редко (рис. 2). Поэтому в этой области  $h$  надежный статистический материал получить не удается. Однако возможна экстраполяция результатов к значению  $G(L)=1$ , что и было сделано на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что при  $\chi \geq 0$  сближение двух частиц на расстояние  $h \leq L$  приводит к их взаимному отталкиванию. Сила, с которой действует цепь на стенки, определяется как  $-\partial\Delta F_h/\partial h$ . Отталкивание возрастает как по мере сближения частиц, так и при уменьшении средства между цепью и поверхностями (при увеличении  $\chi$ ). Следовательно, в этой области значений параметра  $\chi$  полимерная цепь всегда выступает в качестве стабилизатора коллоидов<sup>1</sup>. Сжатие цепи ведет к потере ее конформационной энтропии, что, согласно теории скейлинга [9], может быть выражено в виде

$$\Delta F_h/kT \sim (R_g/h)^{5/3}$$

или с учетом логарифмических поправок [10]

$$\Delta F_h/kT \sim a_1(R_g/h)^{5/3} + a_2 \ln(R_g/h), \quad (4)$$

где  $R_g$  — средний размер изолированной самонепересекающейся цепи;  $a_1$  и  $a_2$  — коэффициенты. Результаты машинного моделирования, полученные в работе [3], в целом подтвердили справедливость зависимости (4). Наши данные, относящиеся к случаю отталкивателяного взаимодействия цепи со стенками, также качественно согласуются с формулой (4).

Ухудшение термодинамического качества растворителя (увеличение  $\varepsilon$ ) делает более выгодными поджатые конформации цепи. В этом случае взаимодействие между частицами (опосредованное полимерной цепью) начинает проявляться при меньших значениях  $h$ . На рис. 4 показана зависимость от  $h$  отношения  $X=G_e(h)/G_{e=0}(h)$ , рассчитанного при  $\varepsilon=0,05$  (для рассмотренной модели  $\theta$ -точке отвечает значение  $\varepsilon_0 \approx 0,12$  [11]). Из рис. 4 следует, что при не слишком больших  $h$  переход к растворителю с худшим термодинамическим качеством делает макромолекулы менее эффективными стабилизаторами коллоидов. Действительно, для исследованной модели вероятность сближения коллоидных частиц на короткие дистанции ( $h \sim 1-2$  нм) повышается на  $\sim 20\%$ . Понятно, что при больших  $h$  ( $\sim L$ ) состояние находящейся в зазоре цепи слабо сказывается на взаимодействии дисперсных частиц; как видно из рис. 4, с ростом  $h$  функция  $X \rightarrow 1$ .

Перейдем теперь к описанию более интересной ситуации, когда между поверхностью частиц и звенями цепи действуют силы притяжения. Сначала обратимся к результатам упомянутой выше работы [4], где моделировали поведение гауссовой цепи (с самопересечениями) в поре.

<sup>1</sup> Заметим, что мы пренебрегаем возможностью «выскальзывания» цепи из зазора и не учтываем роль, которую могут играть растворенные в диспергирующей среде макромолекулы при их концентрации, отличной от нуля. Этот случай будет рассмотрен в другой работе.

Для гауссовой цепи имеется такое критическое значение энергии единичного контакта «звено — поверхность», при котором зависимость свободной энергии от ширины зазора исчезает; иными словами,  $G(h)=1$  при любых  $h$ . В области энергий меньше критической «сдавливание» цепи ведет к уменьшению  $G(h)$  (ср. с рис. 3 при  $\chi \geq 0$ ). Напротив, в области энергий адсорбционного взаимодействия, превышающих критическое значение, состояние цепи в щели выгоднее, чем в объеме, причем устойчивость системы повышается по мере сближения поверхностей [4].

Описанная картина означает монотонность поведения функции  $G(h)$  при сближении частиц: монотонное падение (когда во взаимодействии звеньев с поверхностями преобладает отталкивание), монотонный рост (когда  $\chi$  меньше некоторого критического значения  $\chi^* < 0$ ) и постоянство  $G(h)$  при  $\chi = \chi^*$ . Однако, как видно из рис. 3, для цепи с запретом самопресечений характер зависимости  $G(h)$  от  $h$  может становиться немонотонным. «Включение» достаточно сильного притяжения звеньев к поверхностям приводит к появлению на шкале  $h$  двух областей: при больших  $h$   $G(h) > 1$ , при малых  $h$   $G(h) < 1$ . Иначе говоря, в этом случае две коллоидные частицы, сблизившиеся на расстояние  $h \leq L$ , могут захватываться сорбирующимися на поверхности макромолекулами и удерживаться на некоторой дистанции  $h \gg d$  вблизи друг друга. Последующему сближению частиц препятствует распирающее действие цепи. Следует отметить, что такое явление аналогично так называемой «далней коагуляции» [12], когда частицы склеены, но непосредственный физический контакт между их поверхностями отсутствует. Конечно, оптимальная дистанция уменьшится, если учсть молекулярные силы притяжения, действующие между поверхностями самих частиц.

Дальнейшее уменьшение параметра  $\chi$  вызывает сдвиг максимума функции  $G(h)$  в сторону меньших  $h$ , т. е. предпочтительными становятся все более и более короткие дистанции между частицами. Наконец, при  $\chi \leq -0,15$  для рассматриваемой модели функция  $G(h)$  становится монотонной: круто возрастает при уменьшении  $h$  вплоть до  $h \approx d$ , т. е. до перехода цепи в двумерное состояние. В этом случае макромолекулы выступают в качестве активного флокулирующего агента, приводящего к высыпыванию (агрегации) дисперсных частиц. Варьирование термодинамического качества растворителя (при  $T > 0$ ) практически не меняет описанные выше закономерности (рис. 4).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lyklema J. Advances Colloid and Interface Sci., 1968, v. 2, № 2, p. 65.
2. Vincent B. Advances Colloid and Interface Sci., 1974, v. 4, № 2—3, p. 193.
3. Clark A. T., Lal M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1981, v. 77, № 4, p. 981.
4. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 816.
5. Жулина Е. Б., Горбунов А. А. В кн.: Современные проблемы физической химии растворов. Л.: ЛТИ, 1977, ч. 1, с. 217.
6. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
7. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2479.
8. Скворцов А. М., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2521.
9. Daoud M., De Gennes P. G. J. phys., 1977, v. 38, № 1, p. 85.
10. Gerber P. R., Moore M. A. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 476.
11. Халатур П. Г. В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во Калининск. ун-та, 1980, с. 96.
12. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975, с. 259.

Калининский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
19.III.1982

#### ON INTERACTION OF COLLOID PARTICLES IN POLYMER SOLUTION *Khalatur P. G., Pavlov A. S.*

**S u m m a r y**

The effect of polymer chains on the interaction of two colloid particles simulated by plane-parallel plates has been studied by Monte Carlo method. The change of free energy of the system is calculated as a function of the distance between surfaces of particles. The influence of thermodynamic quality of the solvent (dispersion medium) and character of the interaction of chain units with the surface of particles is discussed.