

УДК 541.64:539.199

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ,
ПРИВИТЫХ К ТВЕРДОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

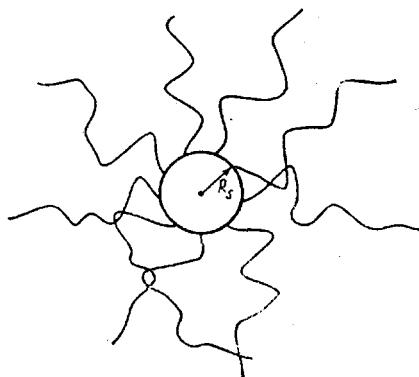
Жулина Е. Б.

Рассмотрены равновесные характеристики системы длинных ($N \gg 1$) полужестких макромолекул, привитых к непроницаемой сферической поверхности радиуса R_s . Построена диаграмма состояний системы в координатах $(\tau = (T - \theta) / T, x = N / R_s)$. Получены геометрические и термодинамические характеристики системы в разных областях диаграммы. Обсуждается влияние жесткости полимерных цепей на структуру полимерного слоя.

В предыдущей работе [1] рассматривались равновесные характеристики полимерного слоя из длинных ($N \gg 1$) гибких макромолекул, погруженных в термодинамически хороший растворитель ($\tau = (T - \theta) / T \approx 1$) и привитых одним концом к твердой сферической поверхности (как выпуклой, так и вогнутой). Было показано, что в зависимости от кривизны поверхности реализуются различные режимы поведения системы. При больших радиусах кривизны выпуклой сферической поверхности $R_s \gg R_s^*(N, \sigma)$, где R_s^* — характерный радиус, определяемый помимо длины цепи N густотой прививки макромолекул $1/\sigma$, полимерный слой находится в плоскостном режиме, детально исследованном в работах [2—4]. При $R_s < R_s^*$ макромолекулы слоя представляют собой набухшие клубки, вытянутые нормально к поверхности. В случае вогнутой сферической поверхности реализуется дополнительный режим обычного полуразбавленного раствора в условиях сильного поджатия полимерного слоя.

В настоящей работе мы обобщим результаты работы [1] на случай цепей произвольной жесткости, а также учтем термодинамическое качество растворителя τ , в котором находятся полимерные цепи слоя. При этом ограничимся рассмотрением лишь выпуклой сферической поверхности, поскольку оба характерных для нее режима (плоскостной и режим деформированных клубков) реализуются и в случае вогнутой сферической поверхности, а режим полуразбавленного раствора хорошо исследован [5—7].

Рассмотрим систему длинных полужестких полимерных цепей, одним концом прикрепленных к непроницаемой сферической поверхности радиуса R_s .



Пусть параметр асимметрии сегмента $p=A/a \geq 1$ (A — персистентная длина, a — толщина цепи, принятая за единицу длины) и число сегментов в цепи велико ($N/p \gg 1$). По-прежнему предполагается, что цепи энергетически безразличны к поверхности, а общее число цепей $P \sim R_s^2/\sigma$ велико, так что соседние макромолекулы оказываются перекрытыми. Пусть качество растворителя меняется от хорошего ($\tau \approx 1$) до θ -условий. Рассмотрим равновесные характеристики такого слоя в зависимости от параметров системы: R_s , σ и τ .

На рисунке изображена диаграмма состояний полужестких полимерных цепей, содержащая шесть различных областей. Три из них (Π_θ , Π_{mf} , Π_+) соответствуют плоскостному режиму системы, остальные три (I_θ , I_{mf} , I_+) — режиму деформированных клубков. Области I_θ , Π_θ отвечают θ -условиям в системе, I_+ , Π_+ — скейлинговые области хорошего растворителя. Две оставшиеся области I_{mf} , Π_{mf} (области среднего поля) присутствуют на диаграмме состояний лишь для полужестких цепей с $p > 1$ аналогично ситуации в изотропных полимерных растворах [6, 7]. В случае гибких цепей ($p=1$) области среднего поля исчезают, и диаграмма состояний превращается в четырехрегиональную. Термодинамические и геометрические характеристики системы в выделенных областях представлены в табл. 1, уравнения границ — в табл. 2. Поскольку поведение системы в плоскостном режиме детально рассмотрено в работе [4] и полученные там зависимости представлены в табл. 1, перейдем непосредственно к анализу режима деформированных клубков.

Как отмечалось в работе [1], основным допущением, принятым при рассмотрении сферического слоя, является сохранение блобной картины слоя, в которой размер блоба растет по мере удаления от поверхности. Рассмотрим, исходя из таких представлений, характер спадания концентрации звеньев в слое для всех трех областей режима деформированных клубков.

Пусть в плоскостном режиме радиус корреляции плотности (размер блоба) в системе задается в виде

$$\xi_0 \approx \sigma^\beta p^\gamma \tau^\delta, \quad (1)$$

где набор показателей степеней β , γ , δ определяется соответствующей областью (табл. 1). Тогда размер k -го блоба ξ_k , находящегося на расстоя-

нии $r \approx \sum_0^{k-1} \xi_i$ от поверхности сферы ($r \gg R_s$)

$$\xi_k \approx \sigma_{k-1}^\beta p^\gamma \tau^\delta \approx \sigma^\beta p^\gamma \tau^\delta \left(\frac{R_s + r}{R_s} \right)^{2\beta} \approx \xi_0 \left(\frac{r}{R_s} \right)^{2\beta} \quad (2)$$

Число звеньев, формирующих блоб,

$$n_k \approx \begin{cases} \xi_k^{-3}/p & (\text{в областях } I_\theta, I_{mf}) \\ \xi_k^{\beta/3} (\tau p)^{-1/3} & (\text{в области } I_+) \end{cases} \quad (3)$$

поскольку в отличие от скейлинговой области I_+ блоб перестает быть наименее уже в области среднего поля [7]. Соответственно средняя концентрация звеньев на расстоянии r от поверхности определяется общим числом цепей P , имеющими по n_k звеньев в шаровом слое объема $V \sim r^3 \xi_k^3$

$$c \approx \frac{n_k P}{r^3 \xi_k^3} \approx \begin{cases} \sigma^{\beta-1} p^{\gamma-1} \tau^\delta \left(\frac{R_s}{r} \right)^{2(1-\beta)} & (\text{в областях } I_\theta, I_{mf}) \\ \sigma^{\beta/3 - 1} \tau^{\delta - 1/3} p^{\gamma - 1/3} \left(\frac{R_s}{r} \right)^{2 - 4/3 \beta} & (\text{в области } I_+) \end{cases} \quad (4)$$

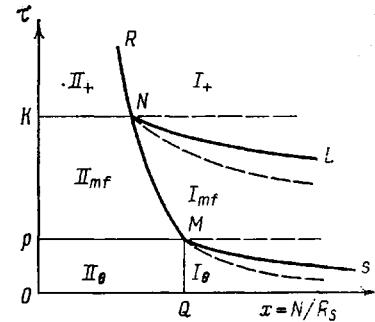


Диаграмма состояний системы в координатах $(\tau = (T - \theta)/T, x = N/R_s)$

Таблица 1

Равновесные характеристики системы в разных областях диаграммы состояний

Параметр	Значение параметра в областях					
	I _θ	I _{mf}	I ₊	II _θ	II _{mf}	II ₊
ξ	$P^{-1/2}r$	$P^{-1/3}p^{2/3}\tau^{-1/3}r^{2/3}$	$P^{-1/2}r$	$\sigma^{1/2}p^{3/4}$	$\sigma^{1/3}p^{2/3}\tau^{-1/3}$	$\sigma^{1/2}$
c	$P^{1/2}p^{-1/4}r^{-1}$	$P^{2/3}(\tau p)^{-1/3}r^{-4/3}$		$\sigma^{-1/2}p^{-1/4}$	$\sigma^{-2/3}(\tau p)^{-1/3}$	
D	$P^{1/4}p^{1/8}N^{1/2}$	$P^{1/5}(\tau p)^{1/8}N^{3/8}$		$p^{1/4}\sigma^{-1/2}N$	$\sigma^{-1/2}(\tau p)^{1/8}N$	
ΔF	$K_\theta p^{-3/4}P^{1/2}$	$P^{2/5}p^{-3/4}\tau^{2/5}N^{1/5}$	$K_+ P^{1/2}$	$p^{-1/2}\sigma^{-1/2}N$	$\sigma^{-2/3}p^{-1/3}\tau^{2/3}N$	$\sigma^{-5/4}(\tau p)^{1/2}N$

Таблица 2

Уравнения границ областей диаграммы состояний

Границающие области	Уравнения границ	Границающие области	Уравнения границ		
I _θ	I _{mf}	$\tau \simeq x^{-1/2}\sigma^{-1/4}p^{-3/4}$	I _θ	II _θ	$x \simeq \sigma^{1/2}p^{-1/4}$
I _{mf}	I ₊	$\tau \simeq x^{-1/2}\sigma^{-1/4}p^{3/2}$	II _θ	II _{mf}	$\tau \simeq \sigma^{-1/2}p^{-1/4}$
I ₊	II ₊	$\tau \simeq x^{-2}\sigma p^{-1}$	II _{mf}	II ₊	$\tau \simeq \sigma^{-1/2}p^2$
I _{mf}	II _{mf}				

Как следует из результатов работы [4] и табл. 1, в скейлинговой области хорошего растворителя I₊ $\beta=1/2$, $\gamma=\delta=0$, что дает

$$c(r) \simeq \sigma^{-\eta_2} \tau^{-\eta_2} p^{-\eta_2} \left(\frac{R_s}{r} \right)^{\eta_3} \simeq P^{2/3}(\tau p)^{-1/3} r^{-4/3} \quad (5)$$

В области среднего поля I_{mf} подстановка набора показателей $\beta=1/3$, $\gamma=2/3$, $\delta=-1/3$ (табл. 1) в формулу (4) также приводит к закону (5) для уменьшения концентрации. Наконец, в θ-условиях, где $\beta=1/2$, $\gamma=3/4$, $\delta=0$,

$$c(r) \simeq \sigma^{-\eta_2} p^{-\eta_2} \left(\frac{R_s}{r} \right) \simeq P^{1/2} p^{-1/4} r^{-1} \quad (6)$$

Заметим, что формулы (5), (6) справедливы на больших расстояниях от поверхности сферы ($r \gg R_s$). Вблизи поверхности ($r \ll R_s$) концентрация звеньев практически постоянна

$$c(r) \simeq c_0 \simeq \begin{cases} \sigma^{-2/3} \tau^{-1/3} p^{-1/3} & (\text{в областях } I_+, I_{mf}) \\ \sigma^{-1/2} p^{-1/4} & (\text{в области } I_\theta) \end{cases} \quad (7)$$

Пользуясь соотношениями (3) и (4), нетрудно получить высоты приповерхностного слоя D в рассматриваемом режиме. Переходя от суммирования в левой части формулы (8) к интегрированию

$$N \simeq \sum_k n_k \simeq \frac{1}{P} \int_0^D c(r) dV \quad (8)$$

и используя формулы (5) и (6), получаем в областях хорошего растворителя (I₊ и I_{mf})

$$D \simeq N^{2/3}(\tau p)^{1/3} P^{1/3} \quad (9)$$

и в θ-растворителе

$$D \simeq N^{1/2} p^{1/8} P^{1/4} \quad (10)$$

Как видно из формул (5) и (9), характер зависимости концентрации и размеров приповерхностного слоя от параметров не меняется при переходе от скейлинговой области I₊ к области среднего поля I_{mf} (что также имеет

место в плоскостном режиме [4] и отмечается в работе [8]). Существенное отличие этих двух областей проявляется в поведении свободной энергии

$$F \simeq \frac{1}{P} \int_0^P \pi dV, \quad (11)$$

где π — осмотическое давление (плотность свободной энергии). Так, в скейлинговой области I_+ , где $\pi \simeq c^{1/4}(\tau p)^{3/4}$ [6], использование формул (5) и (11) дает логарифмическую зависимость F от длины цепи N

$$F \simeq P^{1/4} \ln \frac{N\sigma^{-1/4}(\tau p)^{3/4}}{R_s} \simeq K_+ P^{1/4}, \quad (12)$$

тогда как в области среднего поля I_{mf} , где $\pi \simeq \tau c^2$ [6],

$$F \simeq N^{1/4} p^{-3/4} \tau^{3/4} P^{1/4} \quad (13)$$

С ухудшением качества растворителя до θ -условий зависимость от параметров изменяется. Здесь $\pi \simeq c^3$ [6] и формулы (6) и (11) дают

$$F \simeq P^{1/4} p^{-1/4} \ln \frac{N\sigma^{-1/4} p^{3/4}}{R_s} \simeq K_\theta P^{1/4} p^{-1/4} \quad (14)$$

Отметим, что формулы (9), (10) и (13), (14) могут быть получены и несколько иным способом. Рассмотрим, например, высоту слоя D . Как показано в работе [1], переход от плоскостного режима к режиму деформированных клубков происходит при радиусе кривизны поверхности $R_s \simeq D_0$, где D_0 — высота слоя в плоскостном режиме (табл. 1). Тогда, представив высоту слоя D в виде

$$D \simeq D_0 \left(\frac{R_s}{R_s} \right)^\alpha \simeq D_0 \left(\frac{R_s}{D_0} \right)^\alpha \quad (15)$$

и выполнив условия $D \sim N^{1/4}$ (в области хорошего растворителя I_+ и I_{mf}) и $D \sim N^{1/4}$ (в области I_θ), немедленно получаем формулы (9) и (10).

Определим теперь уравнения границ между рассмотренными областями I_+ , I_{mf} и I_θ (линии NL и MS на рисунке). Для этого рассмотрим, как меняются характеристики системы при подходе к границе NL со стороны области хорошего растворителя I_+ . Если качество растворителя достаточно высоко ($\tau > \sigma^{-1/4} p^2$), то как примыкающие к поверхности, так и периферийные части макромолекул подчиняются законам области хорошего растворителя I_+ . С ухудшением качества растворителя $\tau < \sigma^{-1/4} p^2$ вблизи поверхности возникает область среднего поля I_{mf} , тогда как периферийные участки макромолекул по-прежнему находятся в скейлинговой области I_+ . (Область такого промежуточного поведения системы отмечена штриховой линией на рисунке.) Исходя из требования о соответствии концентрации звеньев на границе этих двух слоев переходной концентрации $c \simeq \tau/p^3$ [6, 7], получаем, что число звеньев N_{mf} макромолекулы, формирующей примыкающий к поверхности слой, и его высота D_{mf} равны

$$N_{mf} \simeq p^3 P^{1/4} \tau^{-2} \quad (16)$$

$$D_{mf} \simeq p^2 \tau^{-1} P^{1/4} \simeq N_{mf}^{1/4} P^{1/4} (\tau p)^{1/4} \quad (17)$$

Соответственно число звеньев N_+ , образующих следующий слой, и его высота D_+ равны

$$N_+ = N - N_{mf} \quad (18)$$

$$D_+ \simeq N_+^{1/4} P^{1/4} (\tau p)^{1/4} \quad (19)$$

Определим уравнение границы NL из условия $N_{mf} \simeq N_+$ (или $D_{mf} \simeq D_+$), что дает

$$\tau \simeq x^{-1/2} \sigma^{-1/4} p^{3/2} \simeq P^{1/4} N^{-1/4} p^{3/4} \quad (20)$$

Тогда, поскольку с одной стороны от границы $N_{mf} > N_+$, а с другой — $N_{mf} < N_+$, аппроксимация N_+ в виде

$$N_+ \simeq \begin{cases} N^1 & \tau > P^{1/4} N^{-1/2} p^{1/2} \\ N^0 & \tau < P^{1/4} N^{-1/2} p^{1/2} \end{cases} \quad (21)$$

позволяет применять в переходном режиме полученные выше формулы для областей I_+ и I_{mf} , и не выделять отдельно переходную область на диаграмме состояний системы.

Из аналогичных соображений определяем уравнение границы между областями I_{mf} и I_0 (линия MS на рисунке)

$$\tau \simeq x^{-1/2} \sigma^{-1/2} p^{-1/2} \simeq P^{1/4} N^{-1/2} p^{-1/2} \quad (22)$$

Отметим, что для полученной диаграммы (рисунок) характерны те же особенности, что и для диаграммы изотропных растворов полужестких макромолекул [6], а именно увеличение областей среднего поля с ростом жесткости полимерных цепей в основном за счет скейлинговых областей I_+ и II_+ .

Результаты настоящей работы показывают, что при сравнительно небольших радиусах кривизны $R_s < R_c^*$ свойства системы определяются общим числом цепей $P \sim R_s^2/\sigma$, привитых к сферической поверхности. (В плоскостном режиме, т. е. при $R_s > R_c^*$, определяющим параметром является густота прививки $1/\sigma$.) Следовательно, полученные результаты могут быть использованы, в частности, при анализе характеристик разветвленных (звездообразных) полимеров в растворителях разного качества: радиуса инерции, коэффициента набухания и т. д. (В последующей работе мы рассмотрим этот круг вопросов.) Кроме того, полученные результаты могут быть применены к расчету равновесных параметров мицеллярных структур в растворах блок-сополимеров с компонентами произвольной жесткости.

Автор выражает глубокую благодарность Т. М. Бирштейн и А. М. Скворцову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 834.
2. Alexander S. J. Phys., 1977, v. 38, № 8, p. 983.
3. De Gennes P. G. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1069.
4. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1862.
5. Daoud M., Jannink G. J. Phys., 1976, v. 37, № 7–8, p. 973.
6. Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2110.
7. Schaefer D. W., Joanny J. F., Pincus P. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1280.
8. De Gennes P. G. Solid States Phys., 1981, Suppl. 14, p. 1.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.VIII.1982

PHASE DIAGRAM FOR SEMI-RIGID MACROMOLECULES GRAFTED TO A SOLID SPHERE

Zhulina Ye. B.

Summary

Equilibrium characteristics of the system of long ($N \gg 1$) semi-rigid macromolecules, grafted to a nonpermeable sphere of the radius R_s , have been considered. The phase diagram of the system has been constructed in $(\tau = (T - \theta)/T, N/R_s)$ coordinates. The geometric and thermodynamic characteristics of the system attributed to various regions of the phase diagram have been obtained. The effect of chain stiffness on the structure of polymeric layer is discussed.