

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПЛОСКИХ СЛОЯХ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ

Бирштейн Т. М., Караев А. К.

Методом скейлинга, учитывавшего основные вклады в свободную энергию системы, рассмотрено взаимодействие двух слоев привитых к плоскости полимерных цепей. Длина цепей N , площадь прививки на цепь $\sigma < R^2$, ($R \sim N^v$, $v \approx 3/5$ и $1/2$ для хорошего и θ -растворителя), расстояние между плоскостями $H \ll 2h_0$, где h_0 равновесная высота цепей в монослое. Показано, что для данной системы во всех режимах $(\tau - c)$ диаграммы при уменьшении расстояния между плоскостями H более выгодно состояние, в котором не происходит проникновения цепей от разных плоскостей в «чужие» слои, а происходит поджимание каждого слоя внутрь себя. Полученные данные сопоставлены с данными по структуре бислойных мембран и суперкристаллической структуре блок-сополимеров.

В работах [1–4] была рассмотрена структура плоских слоев привитых цепей, погруженных в растворитель. Было показано, что прививка цепей на плоскую поверхность с площадью на цепь $\sigma < R^2$ (R – размер цепи) приводит к вытягиванию цепей перпендикулярно поверхности, так что высота слоя h_0 становится пропорциональной степени полимеризации N .

В данной работе рассмотрены изменение конформаций цепей, структура и термодинамические характеристики системы, образующейся при сближении двух плоских слоев привитых цепей. Этот вопрос существует в связи с изучением структуры бислойных мембран, суперкристаллов блок-сополимеров, а также в связи со взаимодействием как разветвленных макромолекул, так и защищенных полимерами коллоидных частиц в растворах.

Моносвой привитых цепей. Рассмотрим моносвой привитых цепей, погруженных в растворитель (рис. 1). Высота слоя h_0 является функцией удельной (на цепь) площади прививки σ , степени полимеризации цепей N и качества растворителя $\tau = (T - \theta)/T$.

Для определения соответствующих степенных зависимостей в работах [1–4] использовали простой скейлинговый подход [5]. Свободная энергия системы записывается в виде суммы

$$\Delta F = \Delta F_k + \Delta F_y \quad (1)$$

Здесь ΔF_k – концентрационный вклад, связанный со взаимодействием звеньев и определяемый на основе температурно-концентрационной $(\tau - c)$ диаграммы раствора линейных полимеров [6–9]; ΔF_y – упругий член, связанный с растяжением цепей от их размеров $R(c)$ в растворе концентрации c до их размеров h_0 , отвечающих высоте слоя [5, 8].

Рассматривая для определенности случай хорошего растворителя при $\tau = 1$ (область Π_+ на $(\tau - c)$ диаграмме работ [6–9]) и полагая привитые цепи гибкими (параметр асимметрии сегмента $p = 1$), имеем для свободной энергии в расчете на цепь

$$\Delta F_k = k_1 N c^{3/4} \quad (2)$$

$$\Delta F_y = k_2 h^2 / N c^{-1/4} \quad (3)$$

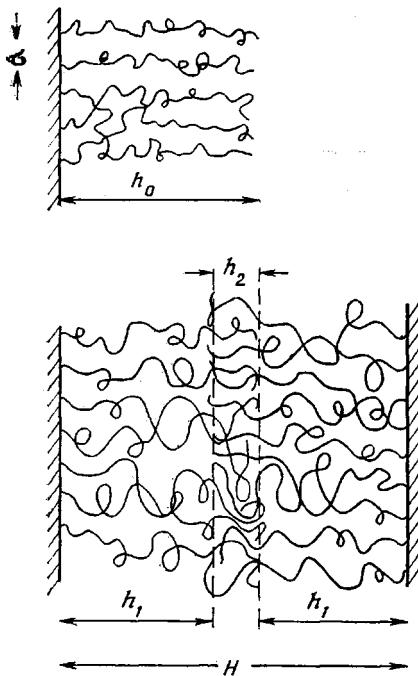


Рис. 1

Рис. 1. Единичный и двойной слои пригвивки к плоской поверхности цепей. σ — площадь прививки на цепь; h_0 — равновесная высота монослоя; H — расстояние между плоскостями прививки

Рис. 2. Диаграмма состояния слоя пригвивки цепей: I_x — режимы разбавленного раствора; II_x — режимы полуразбавленного раствора; $x = \theta$ -область; $x = +$ и mf — области хорошего растворителя, скейлинговая и среднего поля соответственно; G — гауссова область (только для жестких цепей)

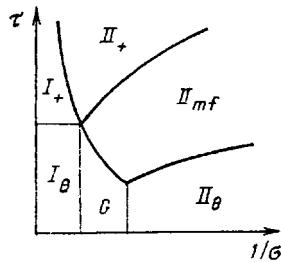


Рис. 2

и

$$\Delta F = c^{5/4} (k_1 N + k_2 h^2 / N c) = k_1 N \sigma^{-5/4} (N / \sigma^{1/2} h)^{5/4} \left[1 + \frac{k_2}{k_1} (h \sigma^{1/2} / N)^3 \right] \quad (4)$$

Здесь h — высота слоя пригвивки цепей; c — концентрация звеньев в слое

$$c = N / \sigma h \quad (5)$$

k_1 , k_2 — численные коэффициенты; длина звена принята за единицу; свободная энергия измерена в единицах kT . Слой предполагается однородным, т. е. плотность звеньев c в слое постоянна по всей высоте $0 < z < h_0$. Границочные эффекты [4, 5] при $z \sim 0$ и $z \sim h_0$ не зависят от N и поэтому могут не учитываться.

Минимизируя уравнение (4) по h , получим с учетом уравнения (5) равновесные значения характеристик свободного слоя [1–3]

$$h_0 = A^\beta N \sigma^{-\gamma}, \quad c_0 = A^{-\beta} \sigma^{-\gamma}, \quad \Delta F_0 = B N \sigma^{-5/4}, \quad (6)$$

где введены обозначения численных коэффициентов

$$A = (1 - \gamma) k_1 / \gamma k_2, \quad B = \left(\frac{k_1}{\gamma} \right)^\gamma \left(\frac{k_2}{1 - \gamma} \right)^{(1-\gamma)} \quad (7)$$

и принято $\beta = 1/3$, $\gamma = 7/12$. Уравнение (4) определяет также зависимость свободной энергии слоя от его высоты h , при отклонении от равновесного значения h_0 эта зависимость с учетом уравнения (6) и численных значений β и γ может быть записана в виде

$$\Delta F(h) = \Delta F_0 \left(\frac{h_0}{h} \right)^{\frac{(1-\gamma)}{\beta}} \left[\gamma + (1 - \gamma) \left(\frac{h}{h_0} \right)^{1/\beta} \right] \quad (8)$$

Уравнения (6)–(8) получены для частного случая $\tau = 1$, $p = 1$. Полная сводка результатов для всех областей диаграммы состояния (рис. 2) слоя пригвивки приведена в таблице (см. подробнее [2]). Коэффициенты A и B в таблице описываются уравнением (7), в которых k_1 и k_2 — коэффициенты при соответствующих степенных зависимостях для ΔF_κ и ΔF_γ , соответственно (ср. уравнения (1)–(3)). Уравнение (8) для $\Delta F(h)$,

Характеристики монослоя привитых цепей

Область	h_0/NA^β	$c_0 A^\beta$	$\Delta F/NB$	Индексы	
				β	γ
Π_+	$\sigma^{-1/3} (\tau p)^{1/3}$	$\sigma^{-2/3} (\tau p)^{-1/3}$	$\sigma^{-5/6} (\tau p)^{1/3}$	$1/3$	$7/12$
Π_{mf}	$\sigma^{-1/3} (\tau p)^{1/3}$	$\sigma^{-2/3} (\tau p)^{-1/3}$	$\sigma^{-2/3} \tau^{2/3} p^{-1/3}$	$1/3$	$2/3$
Π_θ	$\sigma^{-1/2} p^{1/4}$	$\sigma^{-1/2} p^{-1/4}$	$\sigma^{-1} p^{-1/2}$	$1/4$	$1/2$

включающее лишь приведенные характеристики, оказывается справедливым для всех рассмотренных областей диаграммы состояния при соответствующих равновесных параметрах h_0 и ΔF_0 , а также значениях β и γ , приведенных в таблице.

Двойной слой привитых цепей. Рассмотрим теперь двойной слой, т. е. два встречных слоя привитых цепей, плоскости прививки которых находятся на расстоянии $2R < H < 2h_0$ ($R \sim N^v$ — размер свободной цепи). Возможная структура двойного слоя представлена на рис. 1. В слое могут быть два типа областей: области, содержащие только цепи одной поверхности (две области высотой h_1 с концентрацией звеньев c_1), и область перекрывания (высота h_2 , концентрация звеньев c_2). Очевидно, что

$$2h_1 + h_2 = H, \quad 2c_1 h_1 + c_2 h_2 = 2N/\sigma = c_0 H_0 \quad (9)$$

По схеме уравнений (1)–(4) свободную энергию в системе можно записать в виде

$$\Delta F = k_1(N_1 c_1^{v/4} + N_2 c_2^{v/4}) + k_2(h_1^2 c_1^{v/4}/N_1 + h_2^2 c_2^{v/4}/N_2), \quad (10)$$

где $N_1 = \sigma h_1 c_1$; $N_2 = N - N_1 = \sigma h_2 c_2$. Здесь, как и ранее, для простоты положено $\tau = 1$, $p = 1$. Поверхностные эффекты, не зависящие от N , на границах областей не учитываются.

Введем относительные величины, характеризующие структуру слоя

$$\alpha = c_2/c_1, \quad x = h_2/H \quad (11)$$

Учитывая уравнения (5), (6), (9)–(11), преобразуем уравнение (10) к виду, подобному виду уравнения (8)

$$\Delta F = \Delta F_0 (H_0/H)^{v/4} \Phi(x, \alpha, H/H_0), \quad (12)$$

где

$$\Phi = \gamma \frac{1 - x + x\alpha^{1/4}}{(1 - x + x\alpha)^{1/4}} + (1 - \gamma)(H/H_0)^3 (1 - x + x\alpha)^{3/4} (1 - x + 4x/\alpha^{3/4}) \quad (13)$$

и $\gamma = 7/12$.

При $x = 0$, когда встречные цепи не перекрываются, двойной слой является суммой двух индивидуальных слоев, и уравнения (12), (13) переходят в уравнение (7). Уравнения (12) и (13) получены для частного случая $\tau = 1$, $p = 1$. Они оказываются справедливыми также для случая $0 < \tau < 1$, $p > 1$ при условии, что концентрации c_0 , c_1 и c_2 отвечают области состояния Π_+ на рис. 2. Можно построить также более общее выражение для ΔF , справедливое для любых значений c_0 , c_1 , c_2 . Ограничиваюсь условием, что все три концентрации попадают в одну и ту же область состояний диаграммы (рис. 2), получим

$$\Delta F / \Delta F_0 = (H_0/H)^{\frac{(1-\gamma)}{\alpha}} \Phi, \quad (14)$$

где

$$\Phi = \gamma \frac{1 - x + x\alpha^{(1-\gamma+\beta)/\beta}}{(1 - x + x\alpha)^{(1-\gamma+\beta)/\beta}} + (1 - \gamma)(H/H_0)^{1/\beta} (1 - x + x\alpha)^{(\gamma-\beta)/\beta} \times \\ \times (1 - x + 4x/\alpha^{(\gamma-\beta)/\beta}) \quad (15)$$

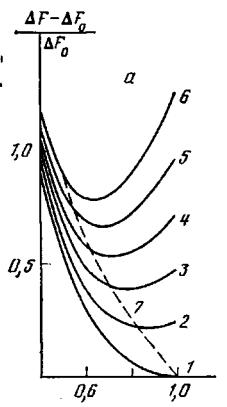


Рис. 3

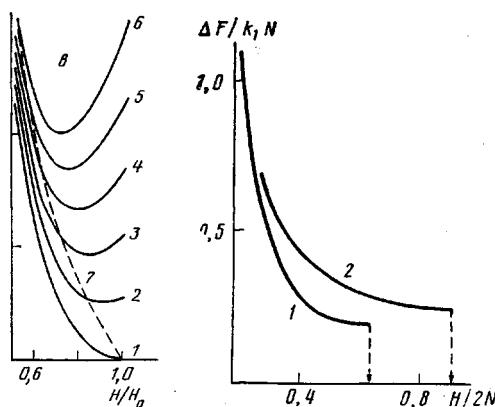


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость свободной энергии двойного слоя от степени сближения H/H_0 для режимов состояния Π_+ (а), Π_{mf} (б) и Π_θ (в): 1–6 – фиксированные значения степени перекрывания $x=0$ (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4); 0,8 (5) и 1 (6); 7 – перекрывание недеформированных монослоев $x=(H_0-H)/H$

Рис. 4. Зависимость свободной энергии от расстояния между плоскостями при различных значениях качества растворителя: 1 – режим Π_θ ; 2 – режим Π_+ (при $\tau=1$). Площадь прививки на цепь $\sigma=10$; $A=1$; стрелками показаны соответствующие значения $H_0/2N$

Степенные зависимости величин H_0 и ΔF_0 от N , σ , τ и p , а также значения β и γ в различных областях диаграммы состояния приведены в таблице.

Из уравнений (12) и (13) следует, что относительная свободная энергия двойного слоя $\Delta F/\Delta F_0$ выражается только через относительные характеристики: относительный размер H/H_0 , степень перекрывания встречных цепей x и отношение концентраций α . Для определения равновесной структуры двойного слоя при заданном значении отношения H/H_0 нужно минимизировать функцию Φ по x и α . Для наглядности минимизацию проводим в два этапа: в начале минимизируем по α при заданных значениях H/H_0 и x . На рис. 3 представлен ход свободной энергии при сближении слоев при различных предположениях о степени их перекрывания x . Кривая 1 отвечает полному неперекрыванию слоев ($x=0$), когда при сближении каждый слой сжимается до высоты $H/2$. Кривая 6 – противоположный предельный случай: полное втягивание слоев друг в друга ($x=1$). Кривые 2–5 – промежуточные случаи при различных фиксированных значениях x . Пунктирная кривая 7 характеризует взаимодействие слоев высоты $H_0/2$, не меняющих высоту при сближении, в этом случае $H_0=2(h_1+h_2)$, $c_2=2c_1$, и из уравнений (9) и (11) получаем $x=(H_0-H)/H$. Видно, что при любой фиксированной степени сжатия слоев $2R < H < H_0$ свободная энергия минимальна при условии неперекрывания слоев $x=0$ и возрастает с ростом степени перекрывания x . Из уравнений (14) и (15) получаем, что интервал изменений ΔF с ростом x

$$\Delta F(x=1) - \Delta F(x=0) = 3^{(1-\nu)} \Delta F_0 (H/H_0)^{1/\nu} \quad (16)$$

убывает по мере увеличения степени сжатия H/H_0 . Зависимость от x при фиксированной H/H_0 практически линейна.

При $x=0$ когда монослои сегрегированы и двойной слой представляет собой два поджатых монослоя, зависимость $\Delta F(H)$ описывается уравнением (8). Свободная энергия монотонно возрастает со степенью сжатия, однако зависимость нелинейна: $d/dH[\Delta F(H)] = 0$ при $H=H_0$; так что начальное сжатие слоев осуществляется при сравнительно небольшом повышении свободной энергии. Напротив, при сближении не деформируемых монослоев (кривая 7) их взаимопроникновение приводит к практически линейному росту свободной энергии.

Общий характер представленных на рис. 3 зависимостей одинаков для всех областей диаграммы состояния. Однако, как следует из уравне-

ний (8) и (16), крутизна роста относительной свободной энергии $\Delta F/\Delta F_0$ различна для разных областей диаграммы состояния слоя цепей, возрастающая в ряду $\Pi_{m_f} < \Pi_+ < \Pi_\theta$. Это связано с концентрационной зависимостью вклада ΔF_k (уравнение (2)). Показатели степени при c в указанном ряду имеют значение $(1-\gamma)/\beta = 1, 5/4$ и 2 [7–9]. Что касается абсолютных значений свободных энергий двойного слоя, то они возрастают с улучшением качества растворителя, т. е. в ряду $\Pi_\theta < \Pi_{m_f} < \Pi_+$ главным образом за счет роста ΔF_0 и h_0 . На рис. 4 приведены зависимости $\Delta F/k_b N$ от $H/2N$, рассчитанные для режимов Π_+ (при $\tau=1$) и Π_θ .

Сегрегация слоев. Таким образом, проведенный анализ показал, что основной структурой встречных монослоев цепей, привитых к плоскости, является сегрегированная структура с поджатыми взаимонепроникающими монослоями. Этот вывод полностью коррелирует с рядом других теоретических результатов относящихся к системам аналогичной структуры. Так, де Жен [4] показал, что полимерные цепи из раствора не проникают в слой привитых цепей вплоть до таких концентраций раствора, при которых растяжение цепей в слое полностью устраняется. В работах [10, 11] показана сегрегация цепей, помещенных в ограниченные объемы. В работах [12–14] сделано достаточно обоснованное предположение о сегрегации регулярно разветвленных полимерных цепей (звезды, гребни) и мицелл блок-сополимеров в полуразбавленных растворах. Во всех случаях сегрегация характерна для структур, содержащих сильно деформированные, растянутые цепи. Сегрегация обеспечивает наименьшую степень растяжения цепей, уменьшая тем самым величину ΔF_y в уравнении (3). Эффект связан с малой величиной энтропии смешения в полимерных системах.

Полученные результаты показывают, что в системах, моделируемых двумя слоями привитых цепей [3], можно ожидать повышенной концентрации концов цепей в середине двойного слоя. Этот вывод коррелирует с существующими данными как о структуре биологических мембран, так и о суперструктуре блок-сополимеров [15].

Из результатов этой работы следует также, что при стабилизации коллоидных частиц привитым полимером наилучший эффект (наибольшее значение ΔF) достигается в условиях хорошего растворителя для полимера. Эффект растет с увеличением суммарной массы N/σ полимера, привитого на единицу площади, а также с ростом молекулярной массы N и жесткости r цепей.

Авторы благодарят Е. Б. Жулину за обсуждение постановки задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
2. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
3. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Пущино, 1983.
4. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
5. Де Жен П. Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
6. Daoud M., Cotton J. P., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 5. P. 804.
7. Daoud M., Cotton J. P. // J. Phys. 1982. V. 43. № 3. P. 531.
8. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2110.
9. Schaeffer D. W., Joanny J. F., Pincus P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1280.
10. Brochard F., de Gennes P. G. // J. Phys. Letters. 1979. V. 40. № 10. P. 399.
11. Turban L. // J. Phys. 1984. V. 45. № 2. P. 347.
12. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. V. Polymer. 1986. 27. № 7. P. 1078.
13. Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 26. № 10. С. 773.
14. Борисов О. В., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7.
15. Галло Б. // Жидкокристаллический порядок в полимерах. М., 1981. С. 206.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1986

**CONFORMATIONS OF MACROMOLECULES IN INTERACTING PLANE
LAYERS OF GRAFTED CHAINS**

Birshtein T. M., Karaev A. K.

S u m m a r y

The interaction of two layers of polymer chains grafted to a plane has been studied using scaling method taking into account the main contributions into the free energy of the system. The chain length is equal to N , the area of grafting per one chain $\sigma < R^2$ ($R \sim N^\nu$, $\nu = 3/5$ and $1/2$ for good and θ -solvent), the distance between planes $H \leq 2h_0$, where h_0 is the equilibrium height of chains in the monolayer. For the given system in all regimes of the $(\tau - c)$ diagram the decrease of H is shown to result in more profitability of the state corresponding to coiling of each layer without permeation of chains from different planes into «foreign» layers. The obtained data are compared with data on the structure of bilayer membranes and supercrystalline structure of block-copolymers.