

УДК 541.64:539.2

О СТРУКТУРЕ МОНОСЛОЯ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А.

Используя метод самосогласованного поля, рассчитаны профили плотности монослоев, образованных гибкими решеточными цепями, привитыми к плоской инертной поверхности. Подробно обсуждаются отличия полученных результатов от представлений теории скейлинга.

Свойства монослоев, образованных макромолекулами, привитыми одним концом к твердой инертной поверхности, интенсивно изучаются экспериментально [1] и теоретически [2–8]. Представления о структуре привитого слоя впервые были сформулированы де Женом для случая гибких цепей и хорошего растворителя [2]. Согласно этой работе, основным параметром, определяющим характер монослоя, служит площадь σ , приходящаяся на одну цепь. Если $\sigma > R_F^2$, где $R_F \sim aN^{1/3}$ – средние размеры свободной цепи в разбавленном растворе, то взаимное влияние макромолекул проявляется слабо. Средняя высота отдельных клубков

$$H \sim R_F \sim N^{1/3},$$

а средняя концентрация (плотность) звеньев на этой высоте равна

$$\rho(R_F) \sim N/\sigma R_F \sim \sigma^{-1} N^{1/3}$$

Считая, что плотность звеньев растет по степенному закону

$$\rho(z) \sim \sigma^{-1} z^\delta$$

имеем

$$\rho(z) \sim \sigma^{-1} z^{1/3} \quad (1)$$

Если $\sigma < R_F^2$, клубки перекрываются и профиль плотности звеньев в монослое, согласно работе [2], имеет вид, представленный на рис. 1, и состоит из трех характерных областей. В области I, т. е. вблизи поверхности, концентрация звеньев понижена. Размеры этой области $\xi \sim \sigma^{1/3}$, в ней $\rho_1(z) \sim \sigma^{-1} z^{1/3}$. Соответственно предельное значение плотности $\rho_0 \sim \sigma^{-1/3}$. Таким образом, предполагается, что на расстояниях $\xi \sim \sigma^{1/3}$ от поверхности участки цепей, содержащие g звеньев ($gN^{1/3} \sim \xi$) ведут себя как изолированные клубки. Расстояние ξ носит название размера блоба или корреляционного радиуса.

Область II простирается на расстояния $\bar{z} \sim H$. Она характеризуется постоянной плотностью звеньев и рассматривается как система плотно упакованных блобов. Считая, что средняя концентрация $c \sim \frac{N}{H\sigma}$ в области II совпадает с концентрацией $c_0 \sim g/\xi^3$ внутри блоба, имеем

$$H \sim N\sigma^{-1/3} \quad (2)$$

$$c \sim \sigma^{-4/3} \quad (3)$$

В области III плотность быстро спадает до нуля. Закон спадания в работе [2] не рассматривался.

Отметим также, что, согласно скейлинговому рассмотрению [3], свободная энергия F цепи в монослое равна

$$F \sim N\sigma^{-5/6} \quad (4)$$

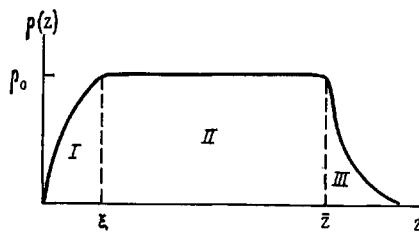


Рис. 1. Схематическое представление профиля плотности в полимерном монослое привитых цепей согласно работе [2]

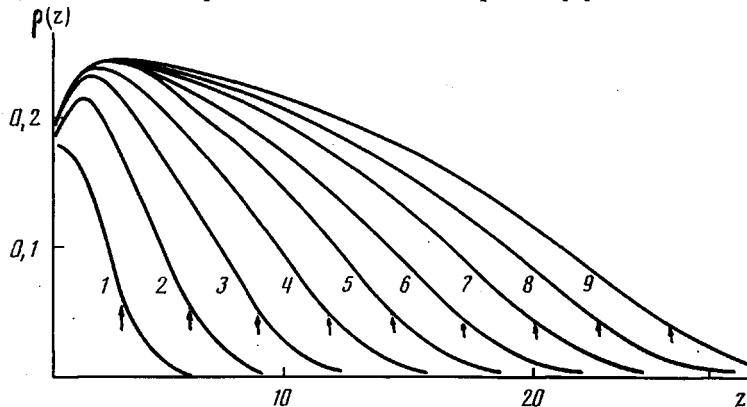


Рис. 2. Распределение плотности в монослое для модельных решеточных цепей при площади прививки $\sigma=20$. Число звеньев в привитых цепях $N=10$ (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 70 (7), 80 (8) и 90 (9)

Моделирование полимерных монослоев методом Монте-Карло проводилось в работах [5–8]. В работе [5] рассчитали плотность привитых модельных цепей из $N=20$ звеньев на тетраэдрической решетке при трех значениях $\sigma=16, 32$ и 125 . В работах [6–8] рассчитали среднюю высоту монослоя, профиль его концентрации и свободную энергию для безрешеточных цепей при $N=15–400$ и $\sigma/\sigma_{\min}=6, 11$ и 20 (σ_{\min} – минимальная площадь, приходящаяся на цепь и отвечающая предельно плотной прививке).

При сопоставлении модельных расчетов с представлениями теории скейлинга полезно оценить число блобов в рассчитываемой системе

$$n_b = \frac{N}{g} \sim N (\sigma/\sigma_{\min})^{-3/4}$$

Для случаев, рассмотренных в работе [5], $n_b \leq 1$, а для моделей, исследованных в работах [6, 7], число блобов было порядка нескольких единиц. Исключение составляют расчеты [8], где $n_b=20$.

Оказалось, что формула (2), полученная как асимптотическая и, строго говоря, справедливая лишь при $n_b \sim 10–10^2$, хорошо выполняется и при $n_b \sim 1$. Более того, зависимость (4), точнее, следующая из нее зависимость для поверхностного давления $\pi \sim \frac{\partial F}{\partial \sigma} \sim N \sigma^{-1/4}$, выполняется и для монослоев жирных кислот, содержащих всего 15–20 связей, т. е. не более двух-трех сегментов [9].

В то же время профили плотности в модельных монослоях, рассчитанные в работах [5–7], резко отличались от скейлинговых предсказаний (рис. 1) и представляли собой кривые с узким максимумом, расположенным на небольшом расстоянии от плоскости прививки. Для монослоев из длинных цепей с $N=200$ и 400 максимум расширялся, превращаясь в широкое плато [8]. Зависимость ширины формирующегося плато от N и σ не исследовалась, и вид профиля плотности в работе [8] приведен только для расстояний, существенно меньших средней высоты монослоя.

Экспериментально профиль плотности измеряли в работе [1] для монослоев полиэтиленоксида с $M=1,6 \cdot 10^5$, привитых к поверхности полистирольного латекса. Общий вид профиля плотности совпал с расчетами [5–8], проведенными методом Монте-Карло. Систематических измерений профиля плотности при вариации степени прививки и ММ привитых цепей не проводилось.

В настоящей работе исследовано распределение плотности звеньев в монослоях, образованных гибкими решеточными модельными цепями, привитыми к непроницаемой плоской инертной поверхности. Расчеты проводились методом самосогласованного поля. Для этого на кубической решетке строили свободносочлененные цепи с равной вероятностью шага по всем шести направлениям. Первое звено цепи помещалось на плоскости, что отвечало прививке цепи. В отсутствие объемных взаимодействий (для привитой гауссовой цепи) ненормированная вероятность $p_n(k)$ попадания цепи на n -м шаге в слой k над плоскостью удовлетворяет рекуррентным уравнениям [10]

$$p_n(k) = g(k) \left\{ \frac{1}{6} p_{n-1}(k-1) + \frac{4}{6} p_{n-1}(k) + \frac{1}{6} p_{n-1}(k+1) \right\}$$

$$p_n(1) = g(1) \left\{ \frac{4}{6} p_{n-1}(1) + \frac{1}{6} p_{n-1}(2) \right\}, \quad (5)$$

где $g(k)=1$ при всех k .

Чтобы учесть объемные взаимодействия, в методе самосогласованного поля вводят концентрацию $c(k)$ звеньев в слое k . При этом в формуле (5) весовой множитель $g(k)$ записывают в виде [11]

$$g(k)=1-c(k)$$

Затем задают зависимость $c(k)$ в виде пробной функции, по известной процедуре решают уравнения (5) и находят $p_n(k)$. Далее по формуле (9.17) монографии [12] вычисляют новые значения концентрации в каждом слое и если они не совпадают с предыдущими, повторяют процедуру самосогласования. Подробности метода и полученные таким способом средние характеристики монослоев описаны в работе [4].

На рис. 2 представлены профили плотности монослоев, образованных макромолекулами разной степени полимеризации при фиксированной площади, приходящейся на привитую цепь, $\sigma=20$. (Минимально возможная площадь прививки в рассматриваемой модели равна единице.) При других σ получающиеся зависимости $\rho(z)$ качественно подобны рис. 2.

Характерной чертой зависимостей $\rho(z)$ является наличие у них максимума. Положение и величина максимума сначала растут с увеличением N , а затем приобретают постоянное значение ρ_{\max} , зависящее только от плотности прививки. Зависимость ρ_{\max} от σ в логарифмических координатах приведена на рис. 3. При $\ln \sigma > 1,5$ они хорошо описываются соотношением

$$\rho_{\max} \approx (1,95 \cdot \sigma)^{-\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

изображенным на рис. 3 сплошной линией. Как показано в работе [4], в «области универсальности» (при $\ln \sigma \geq 2$) для среднего расстояния концов цепей от плоскости прививки хорошо выполняется зависимость

$$\bar{z} = \frac{1}{2} N \sigma^{-\frac{1}{3}},$$

которая предсказывается как теорией скейлинга, так и теорией среднего поля. При значениях $\ln \sigma < 2$ происходит переход к другому режиму «плотного монослоя», что видно и на рис. 3.

Поскольку положение максимума на кривой профиля плотности (рис. 2) по порядку величины совпадает с $z \sim \xi \sim \sigma^{-\frac{1}{3}}$, естественно отождествить область $z < \sqrt{\sigma}$ на рис. 2 с областью I на рис. 1. Протяженность этой области невелика, поэтому проверить формулу (1) оказалось трудно.

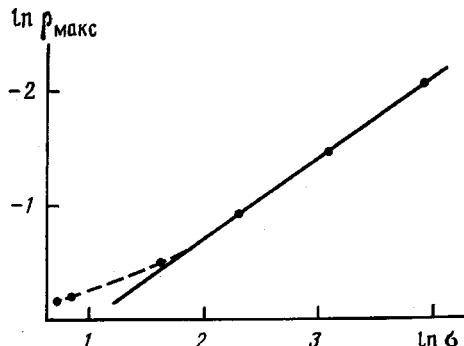


Рис. 3

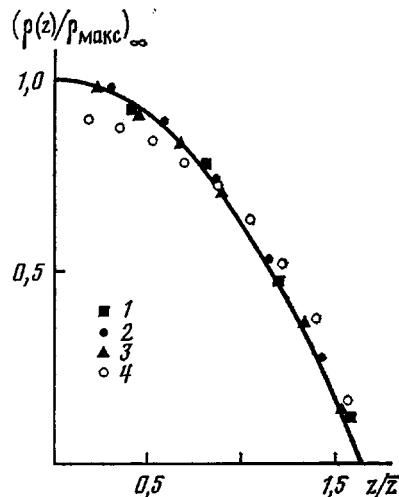


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость максимальной плотности в монослое от площади прививки в логарифмических координатах. Сплошная линия – расчет по формуле (6)

Рис. 4. Профиль плотности монослоя, образованного предельно длинными цепями, в безразмерных координатах. Площадь, приходящаяся на отдельную привитую цепь $\sigma=50$ (1), 20 (2), 10 (3) и 5 (4). Кривая – расчет по формуле (8)

Можно сказать лишь, что начальный участок $\rho(z)$ на рис. 2 удовлетворительно описывается прямой линией. Исследование зависимости плотности монослоя вблизи поверхности прививки от σ (при $z=1$) показало, что $\rho(1) \sim \sigma^{-1/2}$. Поэтому профиль плотности в начальной, пристеночной области рис. 2 в первом приближении можно описать формулой

$$\rho_1(z) \approx z \sigma^{-1/2} \quad (7)$$

Отметим, что зависимость ρ от z для изолированной привитой макромолекулы с объемными эффектами (в хорошем растворителе) рассчитана методом самосогласованного поля в работе [13]. Полученный профиль плотности имел максимум на расстояниях $z \sim R_f$ и на начальном участке от $z=0$ до $z \sim R_f/2$ линейно зависел от z , как и для привитой гауссовой цепи [14]. На рис. 4 профиль плотности изображен в безразмерных координатах $\rho(z)/\rho_{\max}$ в зависимости от z/\bar{z} . Чтобы получить профиль плотности для предельно длинных привитых цепей, предварительно строили зависимости $\rho(z)/\rho_{\max}$ от $1/N$ при заданном z/\bar{z} . Эти зависимости представляли собой практически прямые линии, что позволяло определить

$$(\rho/\rho_{\max})_{\infty} = \lim_{N \rightarrow \infty} \rho/\rho_{\max}$$

путем линейной экстраполяции.

Как видно из рис. 4, спадание ρ/ρ_{\max} от z/\bar{z} происходит при всех σ (для $\sigma > 7$, т. е. в универсальной области) по единому закону, который хорошо описывается эмпирической формулой

$$(\rho(z)/\rho_{\max})_{\infty} \approx 1 - \frac{3}{8} \left(\frac{z}{\bar{z}} \right)^2 \quad (8)$$

Зависимость (8) изображена на рис. 4 сплошной линией.

Таким образом, в отличие от представлений, изложенных в работе [2], плотность звеньев внутри монослоя, образованного длинными привитыми макромолекулами, не является постоянной, а непрерывно убывает при удалении от плоскости прививки. При этом, однако, выводы теории [2] о степенной зависимости толщины монослоя $H \sim N \sigma^{-1/2}$ хорошо согласуются с результатами расчета [4].

Согласно рис. 4 и формуле (8), плотность монослоя, образованного пре-

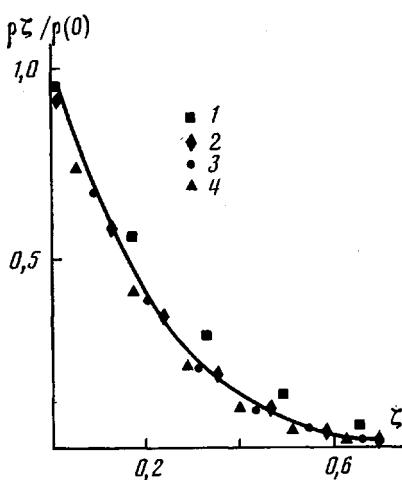


Рис. 5

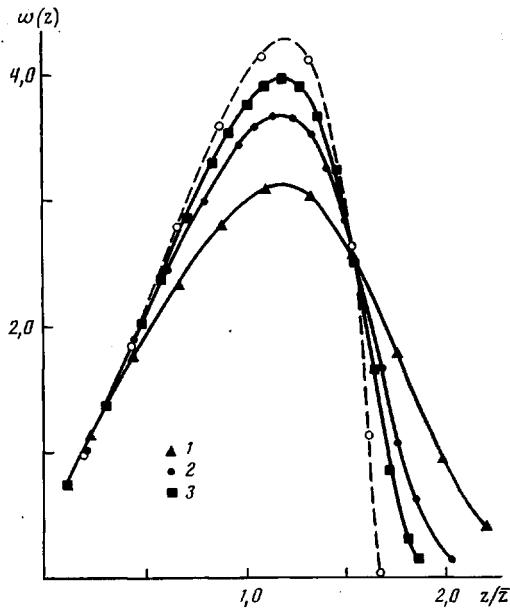


Рис. 6

Рис. 5. Профиль плотности в «опушке монослоя» в безразмерных координатах. Степень полимеризации $N=40$ (1) и 80 (2-4); $\sigma=50$ (1, 2), 20 (3) и 10 (4). Кривая – расчет по формуле (9)

Рис. 6. Вероятность нахождения конца цепи в монослое на расстоянии z/\bar{z} от поверхности прививки при $\sigma=10$ и $N=20$ (1), 50 (2) и 100 (3). Штриховая кривая соответствует предельно длинным цепям

дельно длинными цепями, обращается в нуль на расстояниях

$$z_0 = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \bar{z} \approx \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} N\sigma^{-1/2}$$

Естественно считать, что звенья, оказавшиеся на расстояниях $z > z_0$ от плоскости прививки, образуют «опушку монослоя», и отождествить ее с областью III на рис. 1.

На рис. 2 стрелками отмечены значения z_0 для каждого значения N . Видно, что общий характер спадания плотности в «области опушки» оказывается подобным для всех длин цепей. Это позволяет предположить, что зависимость $\rho(z)$ в «области опушки» также носит универсальный характер.

На рис. 5 представлена зависимость $\rho(\xi)/\rho(0)$ от $\xi=N^{-1/2}(z-z_0)$ для тех же значений параметров, что и на рис. 2. Для сравнения приведены также данные при других σ . Как видно из рис. 5, зависимость $\rho/\rho(0)$ от ξ является единой для всех N и σ и хорошо описывается формулой

$$\rho(\xi) \approx \rho(0) \exp(-5.47\xi^{1/5}) \quad (9)$$

Зависимость (9) изображена на рис. 5 сплошной линией.

Итак, распределение плотности звеньев внутри монослоя, привитых макромолекул действительно можно разделить на три области. Первая «пристеночная область» простирается от плоскости прививки на расстояния порядка корреляционного радиуса ($z \sim \sigma^{1/2}$). В этой области плотность растет примерно, как $\rho(z) \sim z\sigma^{-1/2}$. Установление более точного закона требует проведения дополнительных расчетов.

Центральная область монослоя простирается от $z \sim \sigma^{1/2}$ до $z_0 \approx \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \bar{z} \approx 0.82N\sigma^{-1/2}$. Профиль плотности в центральной области не является постоянным и, следовательно, не представляет собой «систему плотноупакованных блоков размером $\xi \sim \sigma^{1/2}$ каждый», как это постулировалось в рабо-

те [2]. Как показали расчеты (рис. 4), в центральной области профиль плотности спадает по универсальному параболическому закону (формула (8)).

Наконец, область $z > z_0$ представляет собой «опушку монослоя». В этой области плотность спадает экспоненциально (формула (9)). Формулы (8)–(9) установлены эмпирически и пока не имеют теоретических обоснований.

В заключение рассмотрим вероятность $w(z)$ нахождения конца цепи на высоте z от плоскости прививки, т. е. функцию распределения цепей по высоте. В теории скейлинга [3] (как и в теории среднего поля) предполагается, что в монослое все цепи растянуты одинаково, поэтому функция $w(z)$ для длинных макромолекул должна иметь резкий (в пределе – дельтообразный) пик при $z \approx \bar{z}$.

На рис. 6 приведена зависимость w от z/\bar{z} , рассчитанная нами методом самосогласованного поля для нескольких длин цепей при одинаковой площади прививки $\sigma = 10$. Штриховой линией показана зависимость $w(z)$, полученная путем экстраполяции к цепям бесконечной длины. Видно, что распределение звеньев по высоте, как и профиль плотности (рис. 4), существенно отличается от имеющихся ранее предсказаний. Согласно рис. 6, наиболее вероятно найти концы цепей монослоя на расстояниях $z/\bar{z} \sim 1,20$. При $z/\bar{z} \approx 1,63$ вероятность w для бесконечно длинных цепей обращается в нуль. В области $0 < z/\bar{z} < 1$ распределение по высоте меняется практически линейно. Это свидетельствует о том, что внутри монослоя макромолекулы сильно различаются по степени вытяжки.

Интересным является наличие у функции распределения по высоте точки $z/\bar{z} \approx 1,55$, в которой исчезает молекулярно-массовая зависимость. Аналитическое описание функции $w(z)$ пока не получено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cosgrove T., Crowley T. L., Vincent B. // Adsorption from Solution/Ed. by Ottewill R. H., Rochester C. H. N. Y. 1983. P. 287.
2. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
4. Горбунов А. А., Павлушкин И. В., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С.
5. Clark A. T., Lal M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. № 10. P. 1857.
6. Халатур П. Г. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 3. С. 602.
7. Халатур П. Г. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 6. С. 1171.
8. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
9. Халатур П. Г. // Биофизика. 1983. Т. 28. № 3. С. 418.
10. Rubin R. J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 7. P. 2392.
11. Levine S., Thomlinson M. M., Robinson K. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1978. № 65. P. 202.
12. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. Гл. 9.
13. Dolan A. K., Edwards S. F. // Proc. Roy. Soc. A. 1975. V. 343. № 2. P. 427.
14. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6296.

Ленинградский химико-фармацевтический
инstitut

Поступила в редакцию
10.IX.1986

ON THE STRUCTURE OF A MONOLAYER OF GRAFTED POLYMER CHAINS

Skvortsov A. M., Pavlushkov I. V., Gorbunov A. A.

Summary

The profiles of the density of monolayers formed by flexible lattice chains grafted to the plane inert surface are calculated with the aid of the selfconsistent field method.