

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ И КОЛЛАПС СЛОЕВ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ

Борисов О. В., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.

Рассмотрена конформационная структура слоев длинных полимерных цепей, привитых одним концом к непроницаемой твердой матрице различной морфологии и погруженных в растворитель. Построена полная диаграмма состояний слоя в координатах температура – густота прививки и исследовано изменение размеров и структуры слоя при изменении температуры (качества растворителя). Коллапс слоя в плохом растворителе происходит ниже θ -точки. Сопоставлен переход клубок – глобула в слоях привитых цепей различной морфологии и в свободных цепях в пространствах различной размерности.

Предыдущие теоретические работы [1–6] по структуре слоев привитых цепей, погруженных в растворитель, относятся к условиям хорошего или θ -растворителя ($\tau = (T - \theta)/T \geq 0$). Между тем значительный интерес представляет распространение анализа на область $\tau < 0$. Действительно, как было показано в работах [7–10], теоретическое исследование слоев привитых полимерных цепей дает основу для создания теории конформаций регулярно разветвленных (звездообразных, гребнеобразных) макромолекул в растворе. Исследование привитых слоев в условиях $\tau \leq 0$ позволяет рассмотреть переход клубок – глобула в регулярно разветвленных полимерах. Эффект коллапса слоя привитых цепей при изменении температуры (качества растворителя) позволяет создать модели мембран с резкой температурной зависимостью проницаемости [11].

В данной работе для описания структуры слоев привитых цепей при $\tau \leq 0$ использован подход, развитый ранее для области $\tau \geq 0$, позволяющий определить асимптотические степенные зависимости характеристик слоя от τ и других параметров (численные коэффициенты при этом опускаются). Как и в работах [3–6], исследуются слои различной морфологии, в которых полимерные цепи привиты к плоской, сферической или цилиндрической матрице. Анализ показывает, что для различной морфологии возможно единое рассмотрение, если ввести в качестве характеристики морфологии размерность d_m матрицы прививки ($d_m = 2, 1, 0$ для прививки на плоскости, цилиндре и сфере соответственно) или размерность привитых цепей в слое $d = 3 - d_m$ [3]. Соответствующей характеристикой плотности прививки f_d служит поверхностная, линейная или угловая плотность

$$f_d \simeq \begin{cases} 1/\sigma, & d = 1 \\ 1/h, & d = 2 \\ f, & d = 3, \end{cases} \quad (1)$$

где σ – площадь поверхности в расчете на цепь ($d=1$); $1/h$ – число цепей на единицу длины цилиндра ($d=2$); f – общее число цепей на сферической матрице ($d=3$; при этом $1/f$ пропорционально величине телесного угла на цепь). Радиусы сферической и цилиндрической матриц полагаем малыми сравнительно с общей высотой слоя (в обратном предельном случае слой эквивалентен плоскому).

Будем рассматривать слои, образованные цепями из $n \gg 1$ звеньев (в качестве звена выбран участок цепи длины a , равной ее толщине, принимаемой в дальнейшем за единицу длины), причем для простоты ограничимся

ничимся рассмотрением гибких цепей: параметр асимметрии сегмента $p=l/a \approx 1$, где l — персистентная длина.

Будем полагать, что цепи привиты густо, т. е. сильно перекрыты и образуют единый слой. В условиях редкой прививки конформация привитой цепи совпадает в принятом приближении с конформацией изолированной цепи в растворе.

Диаграмма состояний. Равновесные структурные характеристики слоя можно определить из условия минимума свободной энергии (в расчете на цепь)

$$\Delta F = \Delta F_{el} + \Delta F_{conc}, \quad (2)$$

где ΔF_{el} — упругий вклад энтропийного происхождения; ΔF_{conc} — свободная энергия объемных взаимодействий (все энергетические величины в дальнейшем выражены в единицах kT).

Для оценки вкладов ΔF_{el} и ΔF_{conc} используем среднеполевое приближение, справедливое в условиях густой прививки при $\tau \leq 0$ и дающее правильные асимптотики для структурных характеристик слоя и в скейлинговой области хорошего растворителя [3, 7].

Для определения равновесной толщины слоя D_d и средней концентрации $\bar{c}_d = n f_d / D_d^d$ звеньев в слое можно, не учитывая изменения концентрации звеньев в слое (и неоднородности растяжения цепей), положить ΔF_{el} равной свободной энергии равномерного растяжения (или сжатия) гауссовой цепи до размера D_d [12]

$$\Delta F_{el} \simeq \begin{cases} D_d^2/n, & D_d > n^{1/2} \\ n/D_d^2, & D_d < n^{1/2} \end{cases} \quad (3)$$

а ΔF_{conc} положить равной свободной энергии объемных взаимодействий (на цепь) в слое с постоянной концентрацией, равной \bar{c}_d

$$\Delta F_{conc} \simeq \tau n \left(\frac{n f_d}{D_d^d} \right) + n \left(\frac{n f_d}{D_d^d} \right)^2 \quad (4)$$

Первый член в выражении (4) описывает вклад парных взаимодействий звеньев, имеющих характер притяжения при $\tau < 0$ и отталкивания при $\tau > 0$ (в θ -точке парные взаимодействия скомпенсированы), а второй член — вклад тройных взаимодействий, которые всегда носят характер отталкивания.

Результат минимизации свободной энергии ΔF по D_d удобно представить с помощью диаграммы состояний слоя, приведенной на рис. 1.

Области I_x ($x=+, \theta, -$) диаграммы отвечают редкой прививке, размеры привитых цепей в этих областях совпадают в принятом приближении с размерами изолированной цепи в растворе при том же значении τ :

$$D_d \simeq \begin{cases} n^{3/5} \tau^{1/5}, & I_+ \\ n^{1/2}, & I_\theta \\ n^{1/3} |\tau|^{-1/3}, & I_- \end{cases} \quad (5)$$

Граница областей $I_+ - I_\theta$ ($\tau \approx n^{-1/5}$) отвечает набуханию изолированной цепи, а областей $I_\theta - I_-$ ($\tau \approx -n^{-1/2}$) — ее глобуляризации. Границы областей $I_x - II_x$ ($x=+, \theta, -$) определяются условием перекрывания привитых цепей

$$f_d^* \simeq D_d^{d-3} \simeq \begin{cases} n^{3(d-3)/5} \tau^{(d-3)/5}, & x = + \\ n^{(d-3)/2}, & x = \theta \\ n^{(d-3)/3} |\tau|^{(3-d)/3}, & x = - \end{cases} \quad (6)$$

В областях II_x привитые цепи перекрыты и образуют общий слой. Конформационные и термодинамические характеристики цепей в слое в режимах II_+ и II_θ определяются балансом отталкивательных объемных взаимодействий звеньев (в основном парных в режиме II_+ и тройных в режиме II_θ) и свободной энергии ΔF_{el} растяжения цепей. Характерной особенностью структуры цепей в этих режимах является их растяжение

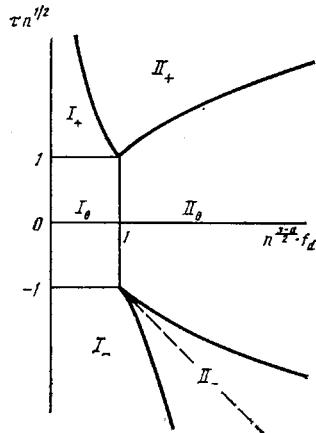


Рис. 1

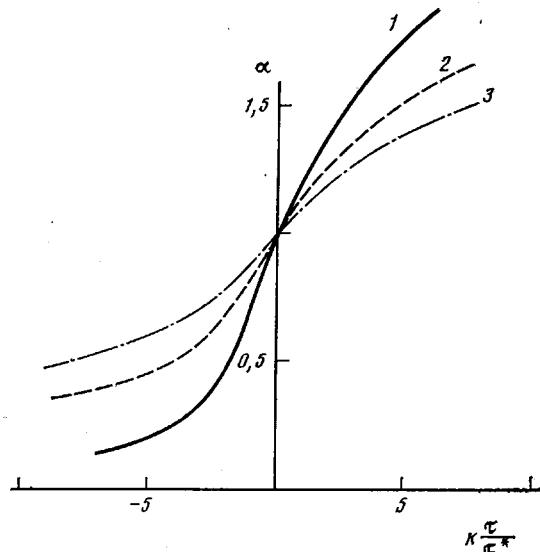


Рис. 2

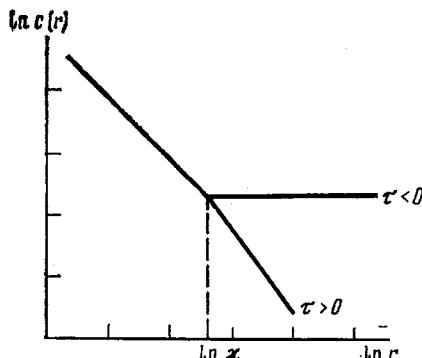


Рис. 3

в направлении, нормальном к поверхности матрицы [1–6]. В режиме II_- (глобулярном) структура слоя определяется в основном конкуренцией притягивающих парных и отталкивающих тройных взаимодействий звеньев, энтропийный вклад при этом сравнительно мал. Границы $\tau \approx \pm \tau^*$ области II_θ с областями II_+ и II_- , в которых существенны парные контакты, расположены симметрично относительно оси $\tau = 0$

$$\pm \tau^* \approx \pm f_d^{1/(d+1)} n^{(1-d)/(1+d)} \quad (7)$$

Толщину слоя в областях II_\pm (асимптотические выражения, справедливые вдали от их границ) получим, сохраняя при минимизации ΔF в каждой из областей лишь два основных вклада в выражениях (2)–(4)

$$D_d \approx \begin{cases} (f_d n^3)^{1/(d+2)}, & II_+ \\ (f_d n^2)^{1/(d+1)}, & II_\theta \\ (|\tau|^{-1} f_d n)^{1/d}, & II_- \end{cases} \quad (8)$$

Как следует из соотношений (8), цепи в слое вытянуты относительно гауссовых размеров не только в режимах II_+ и II_θ , но и в глобулярном режиме II_- . Это связано с сильным отталкивающим взаимодействием за счет тройных контактов в условиях густой прививки. Степень растяжения убывает с ростом $|\tau|$, и потеря растяжения происходит лишь в

глубине режима II_- на границе $\tau' \approx -f_d n^{\frac{2-d}{2}}$ (штриховая линия на рис. 1). Ниже этой границы растяжение сменяется сжатием цепей, и размер слоя

становится меньше гауссова размера цепи. Напомним, что асимптотическое выражение для D_d в области Π_- (соотношение (8)) получено без учета энтропийного члена и в равной степени справедливо в глубине области Π_- по обе стороны от границы $\tau \approx \tau'$.

Равновесную свободную энергию цепи в слое ΔF в режимах Π_0 , Π_- получим подстановкой выражений (8) в формулы (2)–(4), а для режима Π_+ , в котором среднеполевое приближение перестает быть справедливым, воспользуемся скейлинговыми соотношениями [3]. При этом для обеспечения кроссовера зависимостей для ΔF на границах Π_\pm режимов $\tau \approx \pm \tau'$ необходимо удержать все три вклада в свободную энергию

$$\frac{\Delta F}{n} \approx \begin{cases} (\tau^{(3-d)/5} f_d n^{1-d})^{\frac{5}{2(d+2)}} (1 + (\tau^*/\tau)^{\frac{3-d}{2(d+2)}}), & \Pi_+ \\ (f_d n^{1-d})^{\frac{2}{d+1}} (1 + \tau/\tau^*), & \Pi_0 \\ -\tau^2 (1 - (\tau^*/|\tau|)^{\frac{2(d+1)}{d}}), & \Pi_- \end{cases} \quad (9)$$

Коллапс слоя. Рассмотрим изменение толщины слоя при ухудшении качества растворителя (уменьшении τ). Будем полагать выполненным условие перекрывания цепей в θ -режиме: относительная плотность при-

вивки $\beta_d = f_d n^{\frac{3-d}{2}} > 1$. Тогда, как видно из рис. 1, уменьшение τ приводит к последовательной реализации режимов $\Pi_+ \rightarrow \Pi_0 \rightarrow \Pi_-$. Общее уравнение для размера D_d слоя при произвольном τ (во всех режимах Π_\pm) может быть получено минимизацией свободной энергии ΔF , содержащей все три вклада, уравнений (2)–(4). При $\tau > \tau'$ (область диаграммы выше штриховой линии на рис. 1) упругий вклад должен учитывать растяжение цепей, а при $\tau < \tau'$ – сжатие (верхняя и нижняя строки уравнения (3) соответственно). Полученное таким образом уравнение для $D_d(\tau)$ удобно представить в форме уравнения для коэффициента набухания слоя α относительно размера в Π_0 -режиме (при $\tau=0$)

$$\alpha^{2d+2} - k(\tau/\tau^*) \alpha^d - 1 = 0, \quad \tau > \tau' \quad (10)$$

$$\alpha^{2d-2} + (k(\tau/\tau^*) \alpha^d + 1) \beta^{\frac{4}{d+1}} = 0, \quad \tau < \tau', \quad (10')$$

где

$$\alpha(\tau) = D_d(\tau)/D_d(\tau=0), \quad (11)$$

а $k \approx 1$ – численный коэффициент. Заметим, что при $\tau < 0$, $\alpha \ll 1$ (в глубине режима Π_-) решения уравнений (10) и (10') практически совпадают, что отвечает малости энтропийного вклада в ΔF и соответствующего ему первого члена в уравнениях (10), (10') в глубине глобулярной области Π_- .

Зависимости $\alpha(\tau)$ для слоев различной морфологии, построенные по уравнениям (10) и (10'), представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, в случае слоя цепей конечной длины n понижение температуры (уменьшение τ) приводит к монотонному уменьшению размера слоя, цепи в слое претерпевают переход от состояния набухшего клубка к глобуле. Для определения характера этого перехода перейдем к пределу $n \rightarrow \infty$ при $f_d = \text{const}$. Как следует из уравнений (7), (9), (10), переход клубок – глобула в слое обладает всеми свойствами аналогичного перехода для свободных d -мерных цепей.

Для $d=1$ температура перехода $\pm \tau'$ между режимами $\Pi_+ - \Pi_0$ и $\Pi_0 - \Pi_-$ не меняется с ростом n (уравнение (7) при $d=1$). Это относится также к интервалу перехода $\Delta \tau$, соответствующему изменению α на $\Delta \alpha \sim 1$, определяемому коэффициентом при втором члене в уравнении (10): $\Delta \tau \approx \tau'$. Таким образом, переход клубок – глобула в слое цепей, привитых к плоской поверхности с постоянной плотностью прививки не является фазовым, т. е. не является истинным термодинамическим переходом, как и для свободной одномерной цепи.

Для слоя с $d=2$ и 3 ширина $2\tau'$ θ -режима и интервал перехода $\Delta \tau$ убывают с ростом n : при $n \rightarrow \infty$ имеем $\tau' \approx \Delta \tau \rightarrow 0$, а свободная энергия на

звено $\Delta F/n \rightarrow 0$ и $-\tau^2$ при $\tau > 0$ и $\tau < 0$ соответственно. Таким образом, переход клубок — глобула в слое является в этом случае фазовым переходом II рода, как и в свободных цепях в пространствах размерности $d=2$ и 3. В слое конечных цепей переход осуществляется ниже θ -точки в интервале $\Delta\tau \approx \tau^*$ около $\tau = -\tau^*$ (отметим, что наше рассмотрение касается случая предельно гибких цепей из сферически симметричных сегментов, влияние жесткости на переход в свободных цепях рассмотрено в работах [12, 13]).

Вопрос о положении перехода клубок — глобула в двумерных цепях был предметом дискуссии в литературе. В работе [14] было получено $\tau^* \sim n^{-\frac{1}{d}}$, что в свою очередь привело к зависимости $R \sim n^{\frac{1}{d}}$ в θ -области. Этот результат критиковался в работе [15], где отмечалось, что среднеполевое значение θ -размеров $R_\theta \sim n^{\frac{1}{d}}$ согласуется с $\tau^* \sim n^{-\frac{1}{d}}$. В данной работе для цепей в цилиндрическом слое при $d=2$ естественным образом получено $\tau^* \sim n^{-\frac{1}{d}}$ и $D_\theta \sim n^{\frac{1}{d}}$.

Для сферического слоя цепей ($d=3$) зависимость характеристик перехода от n оказывается такой же, как для свободной трехмерной цепи: $\tau^* \sim \Delta\tau \sim n^{-\frac{1}{d}}$. Отличие состоит лишь в дополнительном сдвиге и уширении перехода в конечных цепях $\tau^* \approx \Delta\tau \approx f^* n^{-\frac{1}{d}}$ за счет множителя $f^* > 1$.

Таким образом, сильное отталкивание цепей в слое за счет тройных взаимодействий приводит к сдвигу перехода в область более низких температур и делает его более плавным, чем в случае свободной трехмерной цепи. Эффект усиливается с уменьшением размерности d цепей в слое и максимальен при $d=1$, когда переход становится нефазовым. При $d=2$ уширение и сдвиг перехода для конечных n оказывается в $\sim n^{\frac{1}{d}}$, а при $d=3$ — в $f^* = \text{const}(n)$ раз больше, чем для свободной трехмерной цепи длины n .

Интересно отметить, что несмотря на различный характер перехода при разных d , диаграмма состояния слоя в координатах $(tn^{\frac{1}{d}} - \beta_d)$ имеет универсальный вид, а при $\beta_d > 1$ симметрична относительно оси $tn^{\frac{1}{d}} = 0$. При $d > 1$, $n \rightarrow \infty$ граница $\Pi_0 - \Pi_-$ областей превращается в линию фазового перехода II рода, в то время как симметричная ей граница $\Pi_0 - \Pi_+$ областей носит условный характер и отвечает кроссоверу зависимостей в условиях хорошего и θ -растворителя.

В области перехода в глобулярное состояние привитые цепи в слое всегда растянуты сравнительно с гауссовыми размерами в направлении нормальной матрице. Свободные d -мерные цепи также растянуты в области перехода при $d=1, 2$ и обладают гауссовыми размерами при $d=3$.

До сих пор мы рассматривали переход к пределу $n \rightarrow \infty$ при $f_d = \text{const}$. Именно в этом случае поведение цепей в слое аналогично поведению d -мерных свободных цепей. Можно рассмотреть другой предельный переход: $n \rightarrow \infty$ при постоянстве степени перекрывания цепей: $\beta_d = \text{const}(n)^{\frac{1}{d-3}}$.

При этом f_d убывает с ростом $n (f_d \sim n^{-\frac{2}{d-2}})$, если $d < 3$. Легко убедиться, что при $\beta_d = \text{const}(n)$ переход клубок — глобула в слое при всех d осуществляется, как и для свободных цепей, фазовым переходом II рода при

$\tau^* \approx \Delta\tau \approx -n^{-\frac{1}{d}} / \beta_d^{\frac{1}{d-1}}$. Множитель $\beta_d^{\frac{1}{d-1}} > 1$ приводит к сдвигу и уширению перехода в слоях. Очевидно, что при $d=3$ оба предельных перехода эквивалентны.

В заключение этого раздела отметим, что уменьшение размеров цепи с уменьшением τ приводит к росту концентрации звеньев в слое. Это в свою очередь может менять проницаемость слоя для молекул умеренных размеров. Этот эффект был использован в работе [11] для создания моделей температурно-зависимых мембран. Интересно, что при дальнейшем понижении температуры может наблюдаться распад единого слоя на изолированные глобулы (пересечение границы $\Pi_- - I_-$ на рис. 1), что приведет к возрастанию проницаемости слоя.

Структура слоя. До сих пор рассматривали лишь суммарные или средние характеристики слоя: полная высота, средняя концентрация звеньев в слое. Вместе с тем, как показывает анализ работ [3–6], при $\tau \geq 0$, $d > 1$

растяжение цепей в слое не равномерно, а убывает по мере удаления от поверхности. Равновесный профиль концентрации звеньев в слое $c(r)$ является убывающей функцией r (r – координата в направлении, нормальном к матрице). Поэтому ΔF следует записать в виде функционала от $c(r)$

$$\Delta F = \int_0^{D_d} (dF_{el} + dF_{conc}) \simeq \int_0^{D_d} \left\{ \frac{f_d}{r^{d-1} c(r)} + [\tau c^2(r) + c^3(r)] \frac{r^{d-1}}{f_d} \right\} dr, \quad (12)$$

где свободная энергия локального растяжения участка цепи из dn звеньев

$$dF_{el} \simeq \frac{(dr)^2}{dn} \simeq \frac{f_d}{r^{d-1} c(r)} dr \quad (13)$$

Второе равенство в соотношениях (13) вытекает из предположения об одинаковости растяжения всех цепей слоя. Выражение (12) основано на приближении среднего поля, справедливом лишь при $\tau < 0$. Однако минимизация выражения (12) с учетом условия нормировки

$$\int_0^{D_d} c(r) r^{d-1} dr \simeq n f_d \quad (14)$$

позволяет получить равновесный профиль концентрации и полную высоту слоя во всем интервале изменения $\tau \geq 0$. Ограничивааясь степенными членами в выражении для $c(r)$, получаем для внутренней части слоя

$$c(r) \simeq (f_d/r^{d-1})^{1/2}, \quad r \ll \kappa_d \quad (15)$$

и две различные асимптотики по r при $\tau > 0$ и $\tau < 0$

$$c(r) \simeq \begin{cases} (f_d/r^{d-1})^{1/2} \tau^{-1/2}, & \tau > 0 \\ |\tau|, & \tau < 0 \end{cases} \quad r \gg \kappa_d, \quad (16)$$

где

$$\kappa_d = (f_d |\tau|^{-2})^{1/(d-1)} \quad (17)$$

Таким образом, структура слоя зависит от его морфологии. При $d=1$ $c=\text{const}(r)$ (см. работу [16]), а при $d>1$ слой неоднороден. Внутренняя более плотная часть слоя ($r < \kappa_d$) всегда находится в θ -режиме независимо от знака τ . Ее радиус κ_d не зависит от n и растет при приближении к θ -точке. В области малых $|\tau|$ весь слой попадает внутрь радиуса κ_d ($D_d < \kappa_d$). С ростом $|\tau|$ κ_d убывает, и в слое появляется внешняя часть ($r > \kappa_d$), растущая с ростом $|\tau|$ и находящаяся в режиме Π_+ при $\tau > 0$ или Π_- при $\tau < 0$. В режиме Π_+ при $r > \kappa_d$ спад плотности с ростом r становится более резким, чем в режиме Π_0 при $r < \kappa_d$, а в режиме Π_- плотность при $r > \kappa_d$ перестает зависеть от r , что характерно для глобуллярного режима (рис. 3). Поведение слоя как целого определяется поведением его внешних областей, так что границы различных термодинамических состояний слоя определяются условием $D_d \simeq \kappa_d$. Нетрудно убедиться, что это условие совпадает с уравнением (7) границ областей Π_\pm диаграммы состояний, а асимптотики для D_d и ΔF по уравнениям (14)–(16), (12) – с соответствующими выражениями в формулах (8), (9). Это подтверждает возможность исследования характеристик слоя в целом без учета зависимости $c(r)$, как это было сделано в предыдущих разделах.

Авторы благодарят А. М. Скворцова за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. P. 973.
2. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Пущино, 1983.
4. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1862.
5. Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. В. 1983. Т. 25. № 6. С. 834.
6. Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 794.

7. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
8. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. V. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1078.
9. Бирштейн Т. М., Борисов О. В., Жулина Е. Б., Хохлов А. Р., Юрасова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
10. Борисов О. В., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1415.
11. Okahata Y., Noguchi H., Seki T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 493.
12. Бирштейн Т. М., Прямыцын В. А. / Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
13. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Solid State Physics. Moscow, 1984. P. 330.
14. Khokhlov A. R. // Polymer. 1981. V. 22. № 4. P. 447.
15. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Математические методы для исследования полимеров: Матер. II Всесоюз. совещ. Пущино, 1982. С. 4.
16. Бирштейн Т. М., Караев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1882.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.X.1986

DIAGRAM OF THE STATE AND COLLAPSE OF GRAFTED CHAINS LAYERS

Borisov O. V., Zhulina Ye. B., Birshtein T. M.

Summary

Conformational structure of layers of long polymer chains grafted to unpermeable solid matrix of various morphology and immersed into a solvent has been studied. The complete diagram of the state in temperature – grafting density plots was derived for a layer and the change of its dimensions and structure with the change of temperature (solvent quality) was studied. Layer collapse was shown to proceed below the θ -point in the poor solvent. The coil – globule transition in grafted chains layers of various morphology and in free chains in various dimensionality spaces were compared.