

УДК 541.64:539.2

НЕОДНОРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ В СЛОЯХ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Бирштейн Т. М., Караев А. К.

В рамках скейлингового подхода разработан метод анализа структуры слоя привитых к поверхности полимерных цепей без предположения об однородности слоя. Слой моделировали системой субслоев постоянной плотности. Расчет проводили численно на ЭВМ для 1–5 и 10 субслоев и всех режимов температурно-концентрационной диаграммы состояния слоя. Показано, что минимуму свободной энергии отвечает монотонное падение плотности слоя с удалением от плоскости прививки. Функции распределения звеньев по высоте слоя сдвигаются к внешней границе слоя и уширяются с ростом номера звена. Показано, что учет неоднородности не влияет на сделанный ранее вывод о сегрегации двух встречных слоев.

Система полимерных цепей, привитых к непроницаемой поверхности (матрице) и погруженных в растворитель, служит моделью [1] для теоретического описания целого ряда полимерных систем, как, например, разветвленные полимеры [2, 3], мицеллы [4] и суперкристаллы [5, 6] блок-сополимеров, аморфно-кристаллические полимеры.

Основанные на скейлинговом подходе [7] теоретические исследования структуры слоя цепей, привитых к плоской матрице [8–10], исходят из предположения об однородности слоя, т. е. о постоянстве концентрации звеньев в основной толщине слоя (исключая спад концентрации вблизи плоскости прививки и вблизи внешней границы слоя [9]), и об однородном растяжении всех цепей.

Напротив, ряд экспериментальных и теоретических данных, включая имитацию слоя сравнительно коротких цепей на ЭВМ, свидетельствует о заметной неоднородности слоя.

В данной работе разработана простая модель, позволяющая использовать скейлинговый подход для анализа структуры слоя длинных привитых цепей без предположения о его однородности. Полученные данные свидетельствуют о существенном спаде концентрации при удалении от плоскости прививки.

Модель и метод. Рассмотрим слой цепей, привитых к общей плоской поверхности и погруженных в растворитель при $\tau = (T - \theta)/\theta \geq 0$. Пусть жесткость привитых макромолекул характеризуется параметром асимметрии сегментов $p \geq 1$, а число звеньев в макромолекулах достаточно велико, $N \gg 1$. Размер звена (сферически симметричного элемента цепи) примем в дальнейшем за единицу длины. Пусть σ – средняя площадь прививки на цепь; $1 \leq \sigma \leq R^2$, где R – средний размер свободной цепи в растворе.

Структуру слоя привитых цепей определяют [8–10] минимизацией свободной энергии цепи в слое, которую представляют в виде суммы

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

где ΔF_k – концентрационный вклад, определяемый при $\tau \geq 0$ термодинамической невыгодностью парных или тройных столкновений звеньев в слое, и ΔF_y – упругая составляющая, учитывающая растяжение цепей в слое.

Рассматривая слой как полуразбавленный полимерный раствор постоянной концентрации

$$c = N/\sigma H, \quad (2)$$

где H — высота однородного слоя, имеем [8–10]

$$\Delta F_k = k_1 N c^x \tau^{2-x} p^{3y} \quad (3)$$

$$\Delta F_y = k_2 N^{-1} H^2 c^y \tau^{-y} p^{-1+3y} \quad (4)$$

Показатели степени x и y зависят от типа режима полуразбавленного раствора: $x = 5/4$; 1 и 2; $y = 1/4$; 0 и 0 для режимов Π_+ , Π_{mf} и Π_0 соответственно; k_1 и k_2 — численные коэффициенты.

Минимизация уравнения (1) по H дает [8–10] равновесные значения высоты и свободной энергии однородного слоя (индекс (1)).

$$H^{(1)} = K_1 N \sigma^{-\frac{x-y}{2+x-y}} \tau^{\frac{2-x+y}{2+x-y}} p^{\frac{1}{2+x-y}} \quad (5)$$

$$\Delta F^{(1)} = K_2 N \sigma^{\frac{-2x}{2+x-y}} \tau^{\frac{2(2-x+y)}{2+x-y}} p^{3y - \frac{x}{2+x-y}}, \quad (6)$$

где $K_1 = [k_1 x / k_2 (2 - y)]^{\frac{1}{2+x-y}}$ и $K_2 = k_1 K_1^{-x} + k_2 K_1^{2-y}$ — численные коэффициенты. Концентрация звеньев в слое определяется из уравнений (2) и (5).

Обобщим рассмотренную схему. Для учета возможной неоднородности слоя разобьем его на фиксированное число $n=2, 3 \dots$ плоских субслоев (ступеней) толщины h_i , где $i=1, 2, \dots, n$ и слои нумеруются от матрицы. Учитывая сильное линейное растяжение цепей в слое, разобьем все привитые цепи на n сортов, таких, что цепи j -го сорта (их доля α_j) располагаются в первых j субслоях и заканчиваются в j -м субслое. Пусть β_{ji} — доля звеньев цепей j -го сорта, находящихся в i -м слое ($i \leq j = 1, 2, \dots, n$). Таким образом, распределение концов цепей по слоям задается вектором

$$\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad (7)$$

а распределение звеньев цепей каждого сорта — строками треугольной матрицы

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_{21} & \beta_{22} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & \dots & \beta_{nn} \end{pmatrix} \quad (8)$$

с нормировкой $\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$, $\sum_{i=1}^n \beta_{ji} = 1$.

Предлагаемая модель представляет собой дискретный вариант аналитической схемы рассмотрения слоя привитых цепей, разработанной Семеновым [11] в приближении самосогласованного поля, при условии постоянства концентрации. При этом лишь упругая компонента ΔF_y минимизировалась по распределениям концов цепей и их растяжения (в дискретной модели по α и β). В данной работе допускается распределение концентрации в слое и учитывается также ΔF_k . Кроме того, в дискретной модели удается рассмотреть не только приближение самосогласованного поля (режимы Π_0 и Π_{mf}), но и выйти за рамки этого приближения (режим Π_+). Отметим, что в суммарную свободную энергию слоя, вообще говоря, входит и поверхностный член, определяемый дефицитом контактов на границе субслоев дискретной модели. Простые оценки, однако, показывают, что этот вклад убывает с ростом числа субслоев и во всех случаях, включая переход к непрерывному пределу, существенно меньше самой величины ΔF .

Свободная энергия ступенчатого слоя. Суммарную свободную энергию $\Delta F^{(n)}$ слоя представим суммой свободных энергий субслоев ΔF_i

$$\Delta F^{(n)} = \sum_{i=1}^n \Delta F_i \quad (9)$$

Каждый субслой будем трактовать как однородный слой привитых цепей с эффективной площадью прививки, растущей с увеличением i . Положим, что концентрации звеньев и толщины субслоев позволяют рассматривать их в рамках изложенной выше схемы. Для этого необходимо, чтобы толщина субслоя заметно превосходила величину радиуса корреляции плотности. Величины ΔF_i , как и в уравнении (1), представим суммой концентрационного и упругого членов в расчете на цепь, привитую к матрице (т. е. на площадь σ).

Обобщая выражения (3) и (4), получаем для i -го субслоя

$$(\Delta F_k)_i = (\Delta F_k^{(1)}) \langle N_i \rangle N^{-1} (c_i/c)^x \quad (10)$$

$$(\Delta F_y)_i = (\Delta F_y^{(1)}) \langle N_i^{-1} \rangle N (c_i/c)^y (h_i/H)^2, \quad (11)$$

где

$$\langle N_i \rangle N^{-1} = A_i = \sum_{j=i}^n \alpha_j \beta_{ji} \quad (12)$$

$$\langle N_i^{-1} \rangle N = B_i = \sum_{j=i}^n \alpha_j / \beta_{ji} \quad (13)$$

$$c_i = \langle N_i \rangle / \sigma h_i \quad (14)$$

Дальнейшая задача состоит в минимизации суммарной свободной энергии $\Delta F^{(n)}$ по всем значениям $\{\alpha_j\}$, $\{\beta_{ji}\}$, и $\{h_i\}$. Наиболее просто проводится минимизация по набору $\{h_i\}$, поскольку каждое значение h_i определяет лишь свободную энергию i -го субслоя. Равновесные значения h_i находим из условия

$$\frac{\partial}{\partial h_i} \Delta F_i = \frac{\partial}{\partial h_i} [(\Delta F_k)_i + (\Delta F_y)_i] = 0$$

Пользуясь уравнениями (3) и (4), а также (10)–(14) и полагая, что концентрации звеньев во всех субслоях отвечают одному и тому же режиму полуразбавленного раствора (Π_+ , Π_{m_f} или Π_θ), находим высоту, свободную энергию и концентрацию звеньев в i -м субслое

$$h_i = H^{(1)} A_i (A_i B_i)^{-\frac{1}{2+x-y}} \quad (15)$$

$$\Delta F_i = \Delta F^{(1)} A_i (A_i B_i)^{\frac{x}{2+x-y}} \quad (16)$$

$$c_i = c^{(1)} (A_i B_i)^{\frac{1}{2+x-y}}, \quad (17)$$

где $H^{(1)}$, $\Delta F^{(1)}$, $c^{(1)}$ – высота, свободная энергия и концентрация звеньев в однородном (одноступенчатом, $n=1$) слое в рассматриваемом режиме, определяемые уравнениями (2), (5) и (6).

Как видно из уравнений (9), (15)–(17), все характеристики субслоев и слоя в целом отличаются лишь численными коэффициентами A_i и B_i (уравнения (12) и (13)), от характеристик однородного слоя. Поэтому минимизация суммарной свободной энергии слоя сводится к минимизации по набору $\{\alpha_i\}$ и $\{\beta_{ji}\}$ при различных значениях n суммарного коэффициента

$$\Phi = \sum_{i=1}^n A_i (A_i B_i)^{\frac{x}{2+x-y}}$$

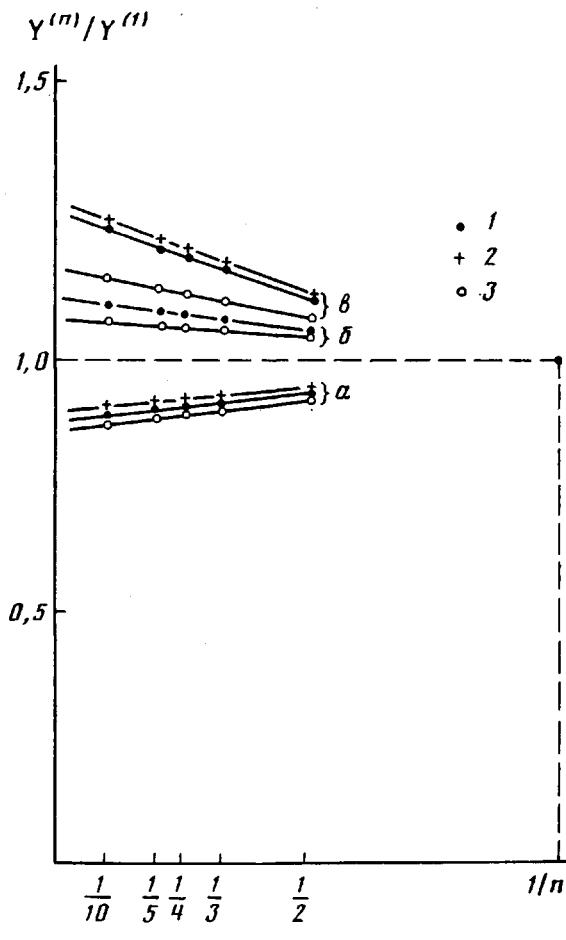


Рис. 1. Зависимость относительных характеристик системы $Y^{(n)}/Y^{(1)}$ от обратного числа субслоев $1/n$ в режимах Π_+ (1), Π_{mf} (2) и Π_θ (3):
 $a - \Delta F^{(n)}/\Delta F^{(1)}$; $b - c_1^{(n)}/c^{(1)}$; $c - H^{(n)}/H^{(1)}$

Минимизацию нелинейной функции Φ многих переменных (задача нелинейного программирования) проводили методом «скользящего допуска», с использованием программы FLEXI [12], для $n=2, 3, 4, 5, 10$ и режимов Π_+ , Π_{mf} и Π_θ .

На рис. 1 представлена зависимость от заданного числа субслоев n относительного значения свободной энергии слоя $\Delta F^{(n)}/\Delta F^{(1)}$. Видно, что во всех режимах свободная энергия убывает с увеличением параметра n , так что минимум свободной энергии отвечает неоднородному слою с распределением концов вытянутых цепей по всей толщине слоя. На рис. 1 приведены также зависимости от n суммарной высоты слоя $H^{(n)}/H^{(1)} = \sum_{i=1}^n h_i/H^{(1)}$ и концентрации в первом субслое $c_1^{(n)}/c^{(1)}$. Видно, что $H^{(n)}$ и $c_1^{(n)}$ растут с n и значения при $n=10$ могут быть приняты как неплохо описывающие структуру неоднородного слоя.

На рис. 2 представлены найденные значения компонентов вектора $\{\alpha_i\}$ и треугольной матрицы $\{\beta_{ji}\}$ при $n=10$ для режима Π_θ . Прямые, параллельные оси абсцисс, проведены с интервалами $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Точки на прямых α_j отложены с интервалами $\beta_{j1}, \beta_{j2}, \dots, \beta_{jj}$. Кривые соединяют значения β_{ji} с фиксированным значением i .

Структура неоднородного слоя. На рис. 3 представлены гистограммы распределения плотности звеньев в слое при $n=10$ в различных режимах. Как видно, во всех режимах плотность убывает с удалением h от плоскости прививки. Зависимость $c(h)$ описывается выпуклой кривой, так что в значительной части слоя, примыкающей к плоскости, плотность прак-

Рис. 2. Значения компонентов вектора $\{\alpha_i\}$ (уравнение (7)) и треугольной матрицы $\{\beta_{ij}\}$ (уравнение (8)) при $n=10$ для режима Π_0

Рис. 3. Гистограммы распределения плотности звеньев в слое при $n=10$ и сглаженные кривые в режимах Π_+ (1), Π_{mf} (2), Π_0 (3). По осям отложены значения, отнесенные к характеристикам однородного слоя в том же режиме; штриховые прямые – случай однородного слоя ($n=1$)

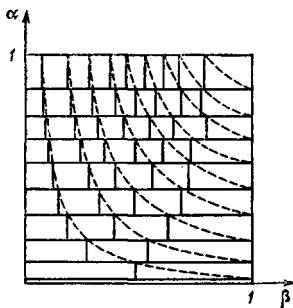


Рис. 2

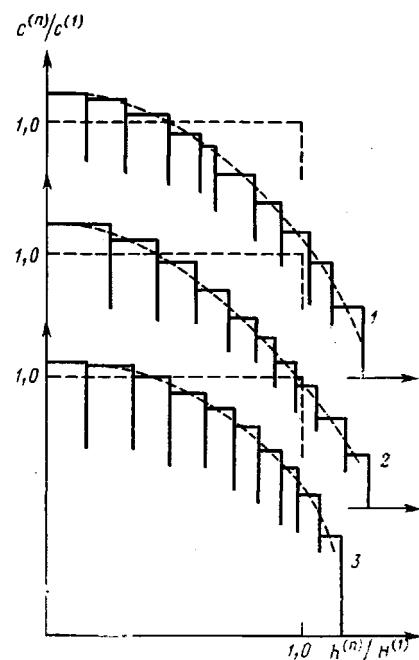


Рис. 3

тически постоянна. Относительная ширина распределения плотности $\Delta c = (\bar{c}^2 - \bar{c}^2)^{1/2} / \bar{c}$ невелика и составляет $\Delta c = 0,34, 0,36$ и $0,25$ для режимов Π_+, Π_{mf}, Π_0 соответственно.

Величины $\{\alpha_i\}$ и $\{\beta_{ij}\}$ позволяют детально охарактеризовать конформации цепей в слое. На рис. 4 показаны гистограммы распределения звеньев номера $N/4, N/2, 3N/4$ и N (отсчет от плоскости прививки) в слое. Для всех режимов наблюдается сдвиг в сторону больших h и значительное уширение функции распределения звеньев с ростом номера звена, как это видно на рис. 4. Для режима Π_{mf} , например, ширина распределения $\Delta h = (\bar{h}^2 - \bar{h}^2)^{1/2} / \bar{h}$ составляет $0,13, 0,20, 0,27$ и $0,30$ для звеньев $N/4, N/2, 3N/4$ и N соответственно.

Таким образом, в плоском слое привитых цепей, погруженных в растворитель, выполняются все степенные законы, найденные ранее для условий однородности слоя. При этом 1) концы цепей расположены по длине слоя; 2) эта длина больше, чем при предположении о равной степени растяжения всех цепей и об однородности слоя; 3) все цепи растянуты неоднородно, растяжение убывает при удалении от матрицы; 4) концентрация звеньев также убывает при удалении от матрицы (падение плотности в непосредственной близости к матрице, в масштабе размера блоба, не рассматривается).

Анализ результатов позволяет дать их простую физическую трактовку. Примем в качестве исходного состояния однородный слой привитых, одинаково растянутых цепей. Существенный вклад в свободную энергию слоя дает упругая составляющая ΔF_y . Очевидно, ΔF_y можно уменьшить, если ввести функцию распределения цепей по длинам такую, что часть цепей будет растянута меньше, чем в однородном слое. При этом можно допустить даже небольшое увеличение растяжения для некоторой доли цепей. Что касается концентрационной составляющей ΔF_k , то необходимым условием ее уменьшения является уменьшение средней плотности звеньев в неоднородном слое, т. е. рост предельной толщины слоя. Как указывалось выше, это условие совместимо с требованием уменьшения ΔF_y . Однако оно не является достаточным. Будучи нелинейной функцией от концентрации звеньев, ΔF_k растет с ростом градиента концентрации слоя, с ростом неоднородности слоя. Неоднородность максимальна при равномерном растяжении каждой цепи и уменьшается при неравномер-

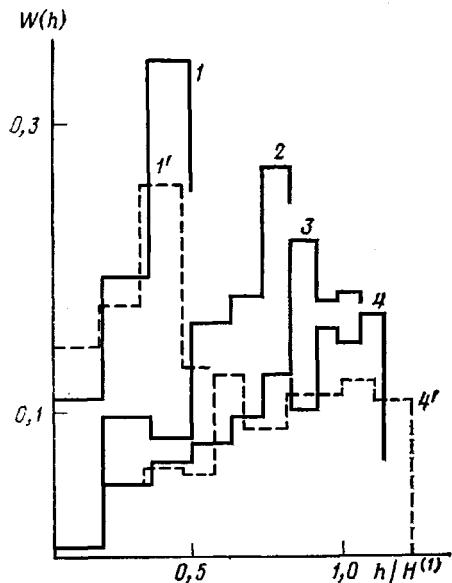


Рис. 4

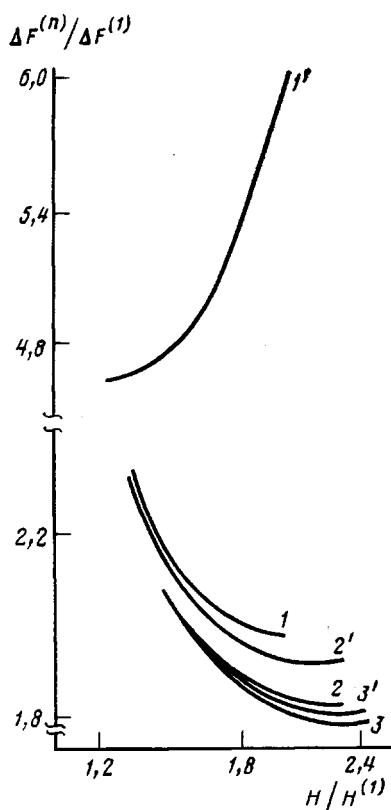


Рис. 5

Рис. 4. Гистограммы распределения звеньев в слое при $n=10$. Номер звена: $N/4$ (1, 1'), $N/2$ (2), $3N/4$ (3), N (4, 4'). 1-4 – режим Π_6 ; 1', 4' – режим Π_+

Рис. 5. Зависимость относительной свободной энергии двух взаимодействующих слоев привитых цепей от расстояния между плоскостями прививки: 1, 1' – однородные слои, $n=1$; 2, 2' – слои из $n=2$ субслоев; 3, 3' – слои из $n=3$ субслоев; 1-3 – сегрегированные слои; 1'-3' – перекрывание внешних субслоев

ном растяжении, убывающем при удалении от матрицы вдоль контура цепи и сопровождающемся ростом ΔF_y . Компромисс между составляющими ΔF достигается сглаживанием плотности, хотя неоднородность сохраняется. При этом оказывается выполненным условие $\Delta F^{(n)}/\Delta F^{(1)} = -\Delta F_y^{(n)}/\Delta F_y^{(1)} = \Delta F_k^{(n)}/\Delta F_k^{(1)} < 1$, т. е. не только полная свободная энергия слоя $\Delta F^{(n)}$, но и в равной мере ее составляющие $\Delta F_k^{(n)}$ и $\Delta F_y^{(n)}$ оказываются меньше, чем для однородного слоя.

Полученные результаты, краткое изложение которых содержалось ранее в работе [13], хорошо согласуются с данными других методов, относящихся к слоям при большом содержании растворителя. Моделирование слоя привитых к поверхности цепей ПЭ длиной до 400 звеньев методом Монте-Карло [14], показало, что плотность слоя сохраняет приближенно постоянное значение в интервале около $1/3 - 1/2$ полной толщины слоя, а затем заметно убывает. Аналогичный результат был получен [15] путем моделирования конформации цепи в среднем поле, обусловленном другими цепями. При моделировании слоя коротких цепей [16] было показано, что функции распределения звеньев по слою сдвигаются в сторону внешней границы слоя и уширяются с ростом номера звена. Полученные в данной работе результаты (рис. 4) позволяют распространить этот вывод также на длинные привитые цепи.

Двойные слои привитых цепей. Однородный плоский слой привитых цепей использовали как модель при теоретическом исследовании ряда более сложных структур. В работе [17] мы рассматривали взаимодействие двух встречных однородных слоев и обнаружили эффект сегрегации

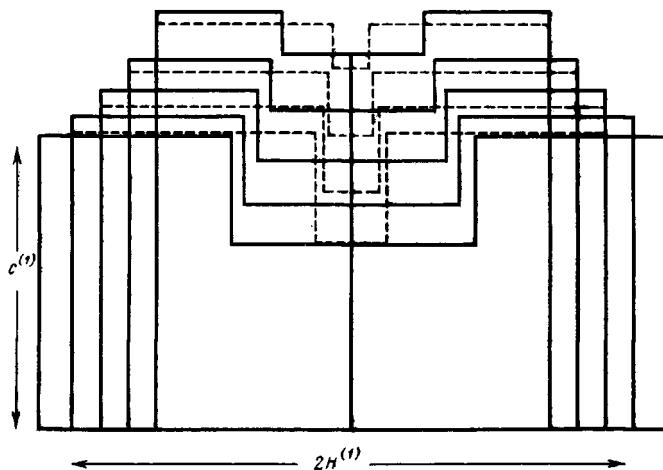


Рис. 6. Изменение профиля плотности встречных слоев при их сближении для случая $n=2$. Сплошные линии – сегрегированные слои, штриховые – перекрывание внешних субслоев

слоев: при сближении встречных плоскостей прививки на расстояние, меньшее удвоенной равновесной высоты отдельного слоя, происходит поджатие каждого слоя без взаимопроникновения слоев.

Полученные выше результаты о неоднородности слоя требуют пересмотра структуры слоев при их взаимодействии. Ограничимся для простоты случаем, когда неоднородный слой моделируется двумя или тремя субслоями ($n=2$ или 3). Сопоставим зависимость свободных энергий взаимодействия встречных слоев от расстояния между плоскостями прививки для случая сегрегированных слоев и слоев, проникающих друг в друга своими внешними субслоями. Задавая число субслоев, условия взаимодействия встречных слоев, мы проводили минимизацию по набору $\{\alpha_i\}$, $\{\beta_{ij}\}$ при каждом значении расстояния между субслоями.

Результаты расчета свободной энергии приведены на рис. 5, где кривые 1–3 отвечают сегрегированным слоям из $n=1$ –3 субслоев, а кривые 1'–3' – слоям из $n=1$ –3 субслоев с перекрытием внешними субслоями (субслои номера n). Как видно из рис. 5, учет неоднородности взаимодействующих слоев не влияет на основной результат работы [17]; наиболее выгодным оказывается сегрегированное состояние встречных слоев. Взаимопроникновение слоев приводит к увеличению свободной энергии, тем большему, чем больше область проникновения (как видно из рис. 5, различие между кривыми номера n и n' убывает в ряду $1-1'>2-2'>3-3'$). На рис. 6 приведен равновесный профиль плотности сегрегированных встречных слоев при $n=2$. Видно, что сближение слоев приводит к выравниванию плотности в двойном слое и к сужению функции распределения концов цепей.

ЛИТЕРАТУРА

- Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Пущино, 1983. 16 с.
- Birstein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
- Бирштейн Т. М., Борисов О. В., Жулина Е. Б., Хохлов А. Р., Юрасова Т. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
- Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
- Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1613.
- Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2589.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
- Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
- De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
- Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
- Семенов А. Н. Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
- Химмельблau Д. Нелинейное программирование. М., 1975.
- Бирштейн Т. М., Борисов О. В., Жулина Е. Б., Караев А. К. // IV Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров и биополимеров». Пущино, 1985. С. 4.

14. Халатур П. Г. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 6. С. 1171.
15. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Павлушкин И. В. // Всесоюз. симпоз. по межмолек. взаимодействию и конформациям молекул. Пущино, 1986. С. 69.
16. Cantor R. S., Dill K. A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. P. 384.
17. Бирштейн Т. М., Караваев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1882.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29.XI 1986

HETEROGENEOUS STRUCTURES IN GRAFTED POLYMER CHAINS LAYERS

Birshtein T. M., Karaev A. K.

Summary

The method of analysis of the structure of the layer of polymer chains grafted to a surface has been worked out in the framework of the scaling approach without layer homogeneity assumption. A layer has been simulated by the system of sublayers of the constant density. The numeric calculation has been performed with computer for 1-5, 10 sublayers and all regimes of the temperature-concentration diagram of the state of a layer. The free energy minimum is shown to correspond to the monotonous drop of the layer density with increase of the distance from the grafting plane. The functions of units distribution along the layer height are displaced to the outer boundary of a layer and widen with increase of the unit number. Account of heterogeneity does not affect the conclusion about segregation of two opposing layers made earlier.