

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ГУСТО ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОСЛОЕВ

Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А.,  
Жулина Е. Б., Борисов О. В., Прямыцын В. А.

Построена теория, описывающая структуру монослоя макромолекул, густо привитых к плоской инертной поверхности. Проведено сопоставление теории с результатами численных расчетов методом самосогласованного поля. Получены зависимости средней высоты монослоя, профиля плотности, распределения цепей по высоте и отрывающей силы от степени полимеризации и густоты привитых цепей. Обсуждаются особенности структуры густо привитых цепей и их отличие от цепей, растянутых за концы.

Полимерные монослои, образованные макромолекулами, один конец которых прочно связан с поверхностью раздела жидкость — твердое тело, интенсивно изучаются экспериментально [1] и теоретически [2—8]. Для описания конформаций макромолекул, привитых к непроницаемой плоской поверхности в условиях перекрывания соседних цепей обычно использовали скейлинговый подход [2—5] или применяли метод машинного моделирования Монте-Карло [6—8]. Существовавшие до сих пор аналитические теории позволяли предсказать лишь показатели степенных зависимостей (без численных коэффициентов) средней высоты монослоя  $H$  от степени полимеризации цепей  $N$  и поверхностной плотности их прививки  $a^2/\sigma$  для  $N \gg 1$   $a^2/\sigma \ll 1$ . Для термического растворителя

$$H \sim Na(a^2/\sigma)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — площадь, приходящаяся на одну прививку,  $a$  — размер звена.

Для определенности в дальнейшем будут рассматриваться гибкие цепи, персистентная длина которых, как и размер звена, порядка толщины цепи. Область достаточно редких прививок  $a^2/\sigma \ll 1$  будем называть «областью универсальности». Теория [2—5] не позволяет установить ее точные границы. В универсальной области как скейлинговое рассмотрение, так и теория среднего поля приводят к формуле (1).

При имитации на ЭВМ [6—8] в основном исследовали короткие гибкие цепи ( $N$  — порядка нескольких десятков) также при небольших значениях  $a^2/\sigma$ .

Недавно в работах [9, 10] был разработан численный метод расчета монослоев, использующий процедуру самосогласованного поля и дающий возможность получить различные характеристики слоя привитых гибких цепей практически любой степени полимеризации при произвольных  $\sigma$ . Одновременно в работе [11] была развита теория типа «среднего поля», справедливая для достаточно длинных цепей и позволяющая получить аналитические выражения с численными коэффициентами для профиля плотности, распределения концов цепей по высоте и других характеристик монослоя при не слишком густой прививке цепей (в области универсальности).

Результаты численных расчетов методом самосогласованного поля [9, 10] соответствуют теории [11] в предельном случае  $N \gg 1$ , но одновременно демонстрируют заметные отклонения для коротких цепей. Существенные расхождения с теорией наблюдаются и для длинных молекул при большой плотности прививки ( $\sigma^2/a^2 \leq 6$ ). Это условие можно считать границей области универсальности.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры монослоя при высокой плотности привитых цепей. Результаты численного расчета методом самосогласованного поля сопоставлены с аналитической теорией, построенной путем обобщения теории [11] и справедливо не только в области универсальности, но и для значительно более плотных полимерных монослоев.

В работах [2–5], посвященных описанию слоя привитых цепей, предполагалось, что из-за стерического отталкивания между цепями все макромолекулы в слое растягиваются одинаково и равномерно по высоте. В действительности различные цепи монослоя растянуты до разной длины, причем каждая цепь растянута неравномерно [11].

Распределение незакрепленных концов цепей по высоте описывается функцией  $g(y)$ , где  $y$  меняется от нуля до предельной высоты  $H$ , а локальное растяжение на высоте  $x$  для цепи, кончающейся в слое  $y$ ,  $y+dy$  описывается функцией  $E(x, y) = \frac{dx}{dn}$ . Тогда свободная энергия  $F$  цепи в монослое будет функционалом от  $g(y)$  и  $E(x, y)$ . Условие минимума этого функционала позволяет определить равновесные характеристики монослоя.

Энтропийный (упругий) вклад в свободную энергию запишем в виде

$$F_{\text{ел}} = -\frac{3}{2a^2} \int_0^H g(y) dy \int_0^y E(x, y) dx \quad (2)$$

Такое приближение для энтропии растяжения впервые было предложено в работе [12]. Оно справедливо при сильном растяжении привитых цепей по нормали к поверхности. Концентрационный вклад в свободную энергию привитых цепей, согласно теории Флори, имеет вид

$$F_{\text{конц}} = \frac{\sigma}{a^3} \int_0^H [1 - \varphi(x)] \ln [1 - \varphi(x)] dx, \quad (3)$$

где концентрация (объемная доля) звеньев в слое, находящемся на высоте  $x$ ;  $x+dx$  от поверхности прививки, выражается как

$$\varphi(x) = \frac{a}{\sigma} \int_x^H \frac{g(y)}{E(x, y)} dy \quad (4)$$

Минимизируя свободную энергию

$$F = F_{\text{ел}} + F_{\text{конц}}$$

с учетом нормировочных условий

$$\frac{\sigma}{a^3} \int_0^H \varphi(x) dx = N \quad (5)$$

$$\int_0^y \frac{dx}{E(x, y)} = N, \quad (6)$$

получим выражение для локального растяжения, пропорционального локальной растягивающей силе,

$$E(x, y) = \frac{\pi}{2N} (y^2 - x^2)^{1/2} \quad (7)$$

и профиля плотности звеньев в монослое

$$\varphi(x) = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{kH}{aN} \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{x}{H} \right)^2 \right] \right\}, \quad (8)$$

где  $k = \pi (3/8)^{1/2}$ .

Подставив  $\varphi(x)$  в нормировочное условие (5), получим трасцендентное уравнение, связывающее приведенную высоту слоя  $H/Na$  с плотностью прививки  $a^2/\sigma$

$$\frac{H}{Na} - \frac{1}{k} D\left(\frac{kH}{Na}\right) = \frac{a^2}{\sigma}, \quad (9)$$

где интеграл Досона

$$D(z) = \exp(-z^2) \int_0^z \exp(t^2) dt$$

Используя выражения (4), (7), (8), получаем распределение концов цепей внутри монослоя

$$g(y) = \frac{2\sigma}{Na} \frac{ky}{Na} D\left(\frac{k}{Na^2} \sqrt{H^2 - y^2}\right) \quad (10)$$

Нетрудно также вычислить среднюю и среднеквадратичную толщины слоя, т. е. первый и второй моменты распределения плотности

$$\frac{x}{Na} = \frac{\sigma}{2ka^2} [z^2 - 1 + \exp(-z^2)]$$

$$\left(\frac{x}{Na}\right)^2 = \frac{\sigma}{a^2} \left[ \frac{1}{3} \left(\frac{z}{k}\right)^3 + \frac{1}{2k^2} \left(D(z) - \frac{z}{k}\right) \right],$$

где  $z=kH/Na$ .

Если плотность прививки  $a^2/\sigma$  не слишком велика, предельная высота монослоя остается значительно меньше контурной длины цепи ( $H \ll Na$ ). Тогда, используя разложение [13]

$$D(z) \approx z - \frac{2}{3} z^3 + \frac{4}{15} z^5 - \dots,$$

справедливое при  $z \ll 1$ , имеем

$$\varphi(x) \approx \left(\frac{kH}{Na}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{x}{H}\right)^2\right] \quad (11)$$

$$H \approx \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} Na \left(\frac{a^2}{\sigma}\right)^{1/2} \quad (12)$$

$$g(y) \approx \frac{3a}{H^3} y (H^2 - y^2)^{1/2}, \quad (13)$$

а также  $\bar{y} \approx \frac{3\pi}{16} H$ ;  $\frac{x}{Na} \approx \frac{3\pi^2}{32} \frac{\sigma}{a^2} \left(\frac{H}{Na}\right)^4$ ;  $\frac{\bar{y}^2}{y^2} \approx \frac{2}{45} \left(\frac{16}{\pi}\right)^2$ ;  $\frac{x^2}{\bar{y}^2} \approx \frac{4}{3}$ .

Формулы (11)–(13) были получены в работе [11] для случая  $a^2/\sigma \ll 1$  и справедливы в универсальной области.

В противоположном случае густой прививки ( $a^2/\sigma \rightarrow 1$ ;  $H \rightarrow Na$ ) максимальное значение  $z=kH/Na$  равно  $z_{\max}=k \approx 1,7$ ; можно воспользоваться разложением интеграла Досона при больших  $z$

$$D(z) \approx \frac{1}{2z} \left(1 + \frac{1}{2z^2} + \frac{3}{4z^4} + \dots\right); \quad z \gg 1$$

В этом случае  $H \approx Na \left(\frac{a^2}{\sigma}\right)$ ;  $\frac{x}{Na} \approx \frac{a^2}{2\sigma}$ ;  $x^2/\bar{y}^2 \approx 4/3$

$$g(y) \approx \begin{cases} \frac{\sigma}{Na^2} \frac{y}{H} & \text{при } y \ll H \\ \frac{3a}{H^3} y (H^2 - y^2)^{1/2} & \text{при } (H - y) \ll Na \end{cases}$$

Наконец, отметим универсальную связь моментов функции распределения концов  $g(y)$

$$\bar{y}^n = \int_0^H y^n g(y) dy$$

с моментами функции распределения плотности  $\varphi(x)$

$$x^n = \frac{\sigma}{Na^3} \int_0^H x^n \varphi(x) dx$$

Для этого подставим в формулу (4) выражение (7). В результате имеем

$$\bar{x}^n = B_n \bar{y}^n, \quad (14)$$

где

$$B_n = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{t^n dt}{(1-t^2)^{1/2}}; \quad \left( B_1 = \frac{2}{\pi}; B_2 = \frac{1}{2}; B_3 = \frac{4}{3\pi}; \text{ и т. д.} \right)$$

Универсальный характер связи  $\bar{x}^n$  с  $\bar{y}^n$ , не зависящий ни от  $\sigma$ , ни от  $N$ , обусловлен определенным видом функции  $E(x, y)$  (формула (7)). При выводе соотношения (7) использовалось гауссово приближение для энтропии локального растяжения цепи. В случае предельно густых прививок, когда цепи в монослое вытянуты почти полностью, следует ожидать отклонений от гауссового характера растяжения и, следовательно, нарушения соотношений (7) и (14).

Сопоставим аналитическую теорию, представленную выше, с численными расчетами методом самосогласованного поля для модельных решеточных цепей. Моделью служили гибкие свободносочлененные цепи из  $N$  звеньев на простой кубической решетке (с шагом назад), привитые одним концом к непроницаемой, инертной плоской поверхности (рис. 1). Размер звена, равный постоянной решетки, принимали за единицу. Расчет проводили, используя матричный метод, описанный в работах [9, 10]. При этом концентрация звеньев в любой точке какого-либо фиксированного слоя, т. е. в любой плоскости, параллельной поверхности прививки, полагалась одинаковой. При переходе от одного слоя к другому концентрация менялась, и ее профиль рассчитывался в процессе самосогласования.

Как обычно в методе самосогласованного поля, вводили вероятность  $p_N(0, r)$  попадания конца цепи из  $N$  сегментов в точку  $r$  из 0 и локальную концентрацию  $c(r)$  звеньев в точке  $r$ . Вероятности  $p_N$  удовлетворяют системе рекуррентных уравнений [10], а связь  $c(r)$  с  $p_{N'}(0, r')$  и вероятностью  $p_{N-N'}(r, r')$  попадания конца цепи из  $r'$  в  $r$  за  $N-N'$  шагов задавали обычной формулой [14]

$$c(r) = \frac{a^2}{\sigma} \left( \sum_{r=1}^N p_N(0, r) \right)^{-1} \sum_{N' \leqslant 1}^N \sum_{r'=1}^N p_{N'}(0, r') p_{N-N'}(r', r)$$

Детали построения матрицы вероятностей  $p_N$  и процедура расчета описаны в работах [9, 10]. Отметим, что при не очень густой прививке рекуррентные уравнения для  $p_N$  переходят в дискретный аналог уравнения самосогласованного поля [14]

$$\frac{\partial p_N}{\partial N} - \frac{1}{6} \nabla^2 p_N + c(r) p_N = 0,$$

и матричная процедура расчета эквивалентна численному решению этого уравнения методом сеток.

На рис. 2 представлены полученные в результате расчета приведенные профили плотности в слоях, образованных цепями разной степени полимеризации ( $N=30$  и  $90$ ). Кривые 1–3 относятся к случаю сравнительно

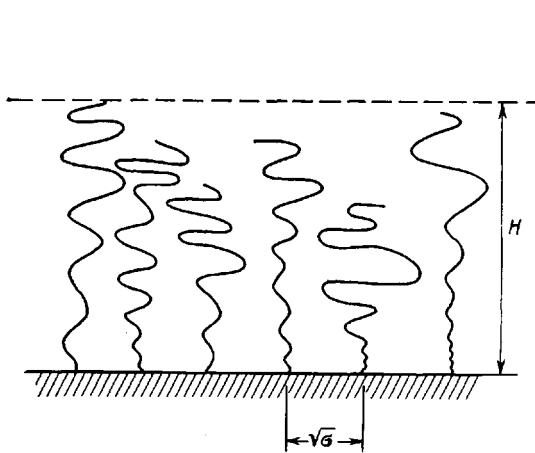


Рис. 1

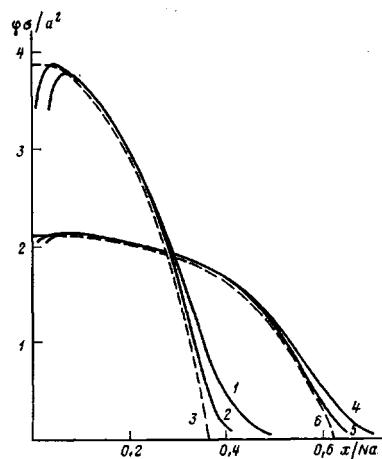


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение монослоя, образованного гибкими макромолекулами, привитыми к инертной поверхности. Расстояние между соседними прививками  $\sigma^h$ ; высота монослоя  $H$

Рис. 2. Нормированные профили плотности монослоев при различной площади прививки:  $\sigma/a^2=10$  (1-3) и  $2,72$  (4-6); количество звеньев в каждой цепи монослоя  $N=30$  (1, 4);  $90$  (2, 5). Штриховые линии — расчет по формуле (8)

редко привитых цепей ( $\sigma/a^2=10$ ), а кривые 4—6 — к случаю густой прививки ( $\sigma/a^2=2,72$ ). Штриховыми линиями показаны профили плотности, рассчитанные по формуле (8) при тех же  $\sigma/a^2$ .

При сопоставлении аналитической теории с численными расчетами следует иметь в виду, что при записи свободной энергии монослоя с помощью формул (2), (3) не учитывали поверхностные члены, приводящие к уменьшению плотности звеньев вблизи плоскости прививки и к особенностям распределения звеньев в «опушке» монослоя. Для достаточно длинных цепей влияние этих факторов на структуру монослоя становится несущественным. Однако при численных расчетах эти факторы учитываются и проанализированы в работах [9, 10].

Из рис. 2 следует, что с ростом  $N$  профили плотности, рассчитанные методом самосогласованного поля, приближаются к теоретическим кривым, описываемым формулой (8). В универсальной области (при  $\sigma/a^2 > 7$ ) спадание плотности звеньев в слое фактически происходит по параболическому закону, так как при этом формула (8) переходит в выражение (11). Для густо привитых цепей плотность меняется менее резко.

На рис. 2 видно то значение  $x/Na$ , при котором плотность звеньев в слое, образованном предельно длинными цепями, обращается в нуль. Как уже говорилось выше, эта величина носит название приведенной высоты монослоя  $H/Na$ . Зависимость  $\ln(H/Na)$  от  $\ln(\sigma/a^2)$  представлена на рис. 3. Видно, что заметные отклонения от зависимости (12) происходят в области плотного монослоя — при  $\sigma/a^2 < 7$ . В этой области уравнение (9) хорошо согласуется с численными расчетами. Однако для предельно плотных монослоев с  $\sigma/a^2 \rightarrow 1$  очевидно  $H/Na \rightarrow 1$  и зависимость на рис. 3 должна уходить в начало координат, чего формула (9) не дает.

Вероятность  $Ng(y)$  нахождения конца цепи на высоте  $y$  представлена на рис. 4 в зависимости от  $y/Na$  при  $\sigma/a^2=20$  и  $1,8$ . В области универсальности (при  $\sigma/a^2=20$ ), когда формула (10) переходит в выражение (13), аналитическая и расчетная кривые совпадают. В области густой прививки (при  $\sigma/a^2 < 7$ ) формула (10) по-прежнему близка к расчетным значениям, а формула (13) заметно отличается от них. При  $\sigma/a^2=1,8$  выражение (10) также дает значительные отличия от численного расчета. Таким образом, при плотностях прививки, близких к предельным, высота цепей над поверхностью оказывается несколько больше, а распределение цепей по высоте более острым, чем предсказывает аналитическая теория.

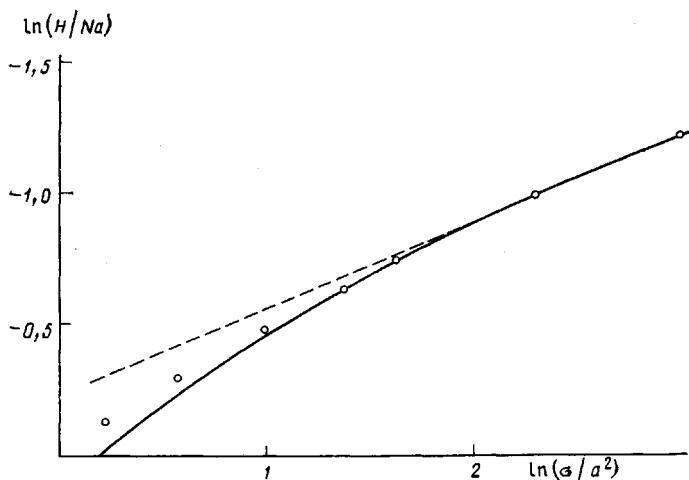


Рис. 3. Зависимость приведенной высоты монослоя  $H/Na$  от площади прививки  $\sigma/a^2$  в логарифмических координатах. Сплошная линия построена по уравнению (9), штриховая отвечает формуле (12), светлые точки получены численным расчетом после экстраполяции к  $N \rightarrow \infty$

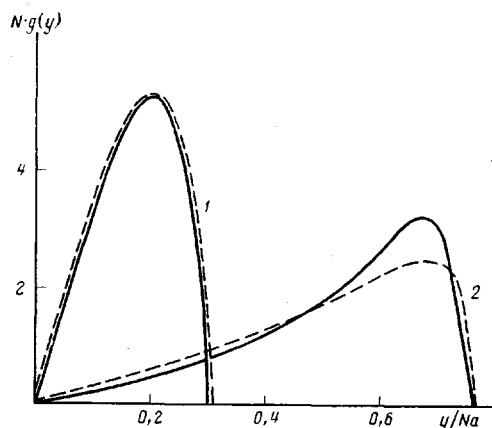


Рис. 4. Распределение  $N g(y)$  привитых цепей по высоте  $y$  их конца над поверхностью при  $\sigma/a^2=20$  (1) и  $1,8$  (2). Сплошные линии – численный расчет методом самосогласованного поля после экстраполяции к бесконечно длинным цепям; штриховые – уравнение (10)

Рассмотрим зависимость величин  $I_1=\bar{x}/\bar{y}$  и  $I_2=\bar{x}^2/\bar{y}^2$ , т. е. отношения моментов распределений плотности  $\phi(x)$  и высоты концов цепей  $g(y)$  от площади прививки  $\sigma/a^2$  (рис. 5). Согласно формуле (14), это должны быть константы, равные  $B_1=2/\pi$  и  $B_2=1/2$ . Как видно из рис. 5, отношения этих моментов, полученные в результате расчета, при больших  $\sigma/a^2$  действительно постоянны и близки к теоретическим значениям  $B_1$  и  $B_2$ . По мере понижения  $\sigma$  это отношение начинает уменьшаться и существенные отклонения от теории имеют место при  $\sigma/a^2 \leq 2$ . Для предельно плотных монослоев (при  $\sigma/a^2 \rightarrow 1$ )  $\bar{x}/\bar{y} \rightarrow 1/2$ ;  $\bar{x}^2/\bar{y}^2 \rightarrow 1/3$ . Характер приближения расчетных точек к этим значениям показан на рис. 5 штриховыми линиями.

Значения  $I_1$  и  $I_2$ , приведенные на рис. 5, были получены экстраполяцией расчетных данных на бесконечно большие  $N$ . Пример такой экстраполяции  $(I_1)^{-1}=\bar{y}/\bar{x}$  от  $N^{-1}$  представлен на рис. 6. Видно, что при любой фиксированной площади  $\sigma$  эти зависимости являются прямыми линиями. В универсальной области ( $\sigma/a^2 > 7$ ) наклон прямых тем больше, чем больше  $\sigma/a^2$ , а величина отсекаемого от оси ординат, постоянна и равна  $\pi/2$ . В области густых прививок наклон прямых примерно постоянен, а величина отсекаемого отрезка возрастает с уменьшением  $\sigma/a^2$ . К настоящему

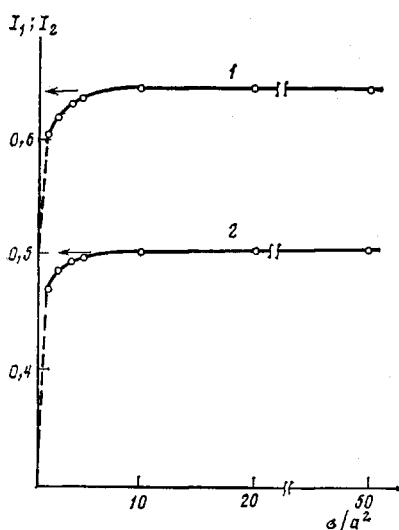


Рис. 5

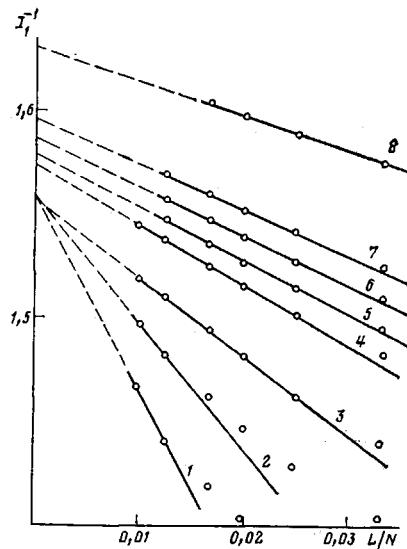


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость отношения первых моментов  $I_1 = \bar{x}/\bar{y}$  (1) и вторых моментов  $I_2 = \bar{x}^2/\bar{y}^2$  (2) распределений плотности  $\varphi(x)$  и высоты концов цепей  $g(y)$  от площади прививки при численном расчете методом самосогласованного поля после экстраполяции к бесконечно длинным цепям. Стрелками отмечены значения  $I_1 = B_1 = \frac{2}{\pi}$ ;  $I_2 = B_2 = \frac{1}{2}$ , вычисленные по формуле (14). Штриховые линии – предполагаемый характер поведения  $I_1$  и  $I_2$  при дальнейшем уменьшении площади прививки

Рис. 6. Зависимость отношения первых моментов  $\bar{y}/\bar{x}$  от обратной степени полимеризации цепей монослоя при площади прививки  $\sigma/a^2 = 50$  (1); 20 (2); 10 (3); 5 (4); 4 (5); 3,3 (6); 2,72 (7); 1,8 (8)

времени нет аналитической теории, которая могла бы описать эти закономерности.

Итак, если изолированная макромолекула, привитая одним концом к плоской инертной поверхности, в целом сохраняет конформацию хаотически свернутого клубка, при сильном перекрывании привитых цепей в слое их конформационная структура существенно изменяется и характеризуется следующими особенностями.

Каждый участок цепи оказывается локально вытянут нормально к поверхности,  $E(x, y) > 0$  и, следовательно, в каждом участке цепи практически отсутствуют возвраты назад к плоскости прививки.

Локальное растяжение в каждой цепи монотонно уменьшается по мере удаления звеньев от поверхности (формула (7) и рис. 1).

Различные цепи в слое растянуты неодинаково – концы цепей распределены по всей толщине монослоя (рис. 4 и формулы (10), (12)).

Конец каждой цепи, прикрепленной к плоскости, испытывает действие отрывающей силы  $f(y) = \frac{3}{a^2} E(0, y) = \frac{3\pi}{2} \frac{y}{Na^2}$ , зависящей от высоты свободного конца этой цепи над плоскостью прививки. Средняя величина отрывающей силы

$$\bar{f} = \int_0^H f(y) g(y) dy = \frac{3\pi}{2Na^2} \bar{y} = \frac{9\pi}{16a} \left( \frac{\pi a^2}{2\sigma} \right)^{1/2} \quad (15)$$

не зависит от степени полимеризации  $N$  и растет с увеличением плотности прививки. При этом даже в условиях предельно плотного монослоя (при  $\sigma/a^2 = 1$ ) величина  $\bar{f} \cdot a$  остается меньше  $kT$ , т. е. заметно меньше энергии разрыва химической связи.

Как известно, при сильном растяжении за концы изолированной цепи зависимость упругой силы  $f$  от деформации  $y$  резко нелинейна.

$$f \approx \frac{1}{a} \left( 1 - \frac{y}{Na} \right)^{-1}$$

В то же время, согласно формулам (12) и (15), сила, действующая на закрепленный конец цепи в монослое, линейна

$$\bar{f} \approx \frac{9\pi^2}{32a} \frac{H}{Na}$$

вплоть до почти полной вытяжки цепи. Причина такого различия обусловлена неодинаковым характером деформирующих сил: привитые цепи вытягиваются не из-за растяжения за концы, а вследствие сжатия их окружающими макромолекулами, и эти сжимающие силы действуют на каждое звено цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cosgrove T., Crowley T. L., Vincent B. // Adsorption from Solution/Ed. by Ottewill R. H., Rochester C. N. N. Y., 1983. P. 287.
2. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
3. De Gennes P. G. // J. Phys. 1976. V. 37. № 11. P. 1445.
4. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
5. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
6. Халагур П. Г. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 3. С. 602.
7. Халагур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
8. Clark A. T., Lal M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1857.
9. Горбунов А. А., Павлушкин И. В., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 431.
10. Скворцов А. М., Павлушкин И. В., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
11. Жулина Е. Б., Борисов О. В., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8.
12. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 1. С. 1242.
13. Справочник по специальным функциям/Под ред. Абрамович М., Стиган И. М., 1979. Гл. 7. С. 119.
14. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. Гл. 9.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
9.III.1987

#### STRUCTURE OF DENSE-GRAFTED POLYMER MONOLAYERS

Skvortsov A. M., Pavlushkov I. V., Gorbunov A. A., Zhulina Ye. B.,  
Borisov O. V., Pryamitsyn V. A.

#### Summary

The theory describing the structure of a monolayer of macromolecules densely grafted to the plane inert surface is proposed. The theory is compared with results of numerical calculations by selfconsistent field method. The dependences of the average height of the monolayer, density profile, height and breaking force distribution of chains on the degree of polymerization and density of grafted chains have been obtained. The structural features of densely grafted chains and their difference from those elongated by ends are discussed.