

УДК 541.64:539.199

СТРУКТУРА ДЛИННЫХ И КОРОТКИХ ПРИМЕСНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНОМ МОНОСЛОЕ¹

© 1996 г. А. М. Скворцов*, А. А. Горбунов**, Л. И. Клушин***

* Химико-фармацевтический институт
197376 Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 14

** Институт особо чистых биопрепаратов
197110 Санкт-Петербург, ул. Пудожская, 7

*** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 15.09.95 г.

Рассмотрен полимерный монодисперсный монослой в хорошем растворителе. В этом монослое имеется небольшое число примесных макромолекул, отличающихся от основных цепей монослоя только своей длиной. Рассчитаны равновесные характеристики примесных цепей – среднее положение каждого звена, флуктуации высоты конца, профиль плотности звеньев и т.д. Если примесные цепи короче основных, то они находятся внутри монослоя в состоянии слегка деформированных статистических клубков. Если же примесные цепи длиннее основных молекул монослоя, то их структура неоднородна: часть звеньев вытянута в слабо флуктуирующую ножку, а остальные звенья образуют клубок, располагающийся над поверхностью монослоя.

Макромолекулы, густо привитые к плоской поверхности, образуют монослой. К настоящему времени исследованию структуры полимерных монослоев посвящено уже более сотни работ [1]. Причина столь пристального внимания к этой проблеме связана с несколькими обстоятельствами. Во-первых, модель полимерного монослоя является основной для описания различных систем – суперструктур, которые формируют молекулы блок-сополимеров в расплаве [2], граничных слоев в ориентированных полимерах, мицелл, окруженных полимерным стабилизатором [3] и т.д. Во-вторых, интерес к монослоям определяется их практической значимостью в процессах стабилизации коллоидов полимерами [4], при создании мембранных регулируемых проницаемостью [5] и т.д.

За последние годы разработана детальная теория, описывающая равновесные и динамические характеристики длинных полимерных монослоев [6–9]. Теория подтверждена экспериментами [10–12] и моделированием на компьютерах [8, 13–17].

В большинстве работ рассматривали однородные монослои, образованные макромолекулами одной и той же контурной длины $L = Na$. Имеется теория бидисперсных монослоев, состоящих из макромолекул двух длин [18–20], и теория полидисперсных слоев, содержащих цепи различной длины [21].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09607) и Международного научного фонда (грант R1H 000).

В работах [18–21] рассматривали ситуацию, когда макромолекулы каждой длины встречаются внутри монослоя достаточно часто, поэтому необходимо учитывать их взаимодействие друг с другом.

Ниже будет рассмотрен другой случай, когда внутри однородного полимерного монослоя имеется одна или несколько далеко отстоящих друг от друга примесных макромолекул с тем же химическим строением, что и основные цепи монослоя, но короче их или, наоборот, длиннее.

ТЕОРИЯ

Современные теории [6–9] полимерных монослоев основаны на замене влияния окружающих цепей самосогласованным полем. Будем предполагать, что примесная цепь не изменяет этого самосогласованного поля. Тогда поставленная задача сводится к рассмотрению поведения изолированной гауссовой цепи во внешнем поле заданного вида.

Для плоского полимерного монослоя, погруженного в термодинамически хороший растворитель, самосогласованное поле $U_N(z)$ имеет вид

$$U_N(z) = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{Na} \right)^2 (H^2 - z^2) \quad (1)$$

Толщина слоя H описывается формулой

$$H = \pi^{-2/3} (8\rho a^2)^{1/3} Na, \quad (2)$$

где ρa^2 – густота прививки, т.е. количество цепей, прикрепленных к единичной поверхности; N – число сегментов каждой цепи монослоя; a – длина сегмента.

Поведение короткой примесной макромолекулы, включенной в монослой, т.е. цепи с числом звеньев $g < N$ в поле $U_N(z)$ рассмотрено в работе [9]. Показано, что при $g \ll N$ примесная цепь представляет собой слабо деформированный клубок, свободный конец которого находится на высоте $\langle z_g \rangle = ag^{1/2}$, а флюктуации свободного конца $\delta z_g = (\langle z_g^2 \rangle - \langle z_g \rangle^2)^{1/2}$ порядка размеров клубка.

По мере увеличения числа звеньев в примесной цепи внешнее поле $U_N(z)$ начинает ее существенно растягивать, в результате чего размеры и флюктуации этой цепи растут при увеличении g :

$$\langle z_g \rangle = \left[\frac{1}{3} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi g}{2N} \right) N a^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\delta z_g = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{4}{\pi} - 1 \right) \operatorname{tg} \left(\frac{\pi g}{2N} \right) N a^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

При $g = N$ размеры и флюктуации приобретают значения

$$\langle z_N \rangle = \frac{3\pi}{16} H \quad (5)$$

$$\delta z_N = \left[\frac{2}{5} - \left(\frac{3\pi}{16} \right)^2 \right]^{1/2} H \approx 0.23H, \quad (6)$$

совпадающие с характеристиками основных цепей монослоя [8].

ДЛИННАЯ ПРИМЕСНАЯ МАКРОМОЛЕКУЛА ВО ВНЕШНЕМ КВАДРАТИЧНОМ ПОЛЕ

Если внутри монослоя, т.е. в самосогласованном поле $U_N(z)$ находится примесная длинная цепь с $g > N$, то растягивающее поле легко растянет эту цепь и вытолкнет часть ее звеньев за свои пределы (выше H). В результате длинная примесная макромолекула приобретет конформацию “одуванчика” (рис. 1).

Естественно предположить, что внутри монослоя (в области действия растягивающего потенциала) будет находиться примерно N звеньев примесной цепи, образуя “стебель”, а остальные $g - N$ звеньев сформируют “головку” одуванчика, которую можно представить как клубок, прикрепленный к непроницаемой плоской поверхности. Положение этой поверхности естественно отождествить с границей полимерного монослоя, т.е. с высотой H . Если изолированная гауссова цепь пришита к стерически непроницаемой плоскости, то вероятность $P(z)$ нахождения ее свободного конца на высоте z дается формулой [22]

$$P(z) = (2\pi^{1/2} R^3)^{-1} z a \exp \left[-\left(\frac{z}{2R} \right)^2 \right], \quad (7)$$

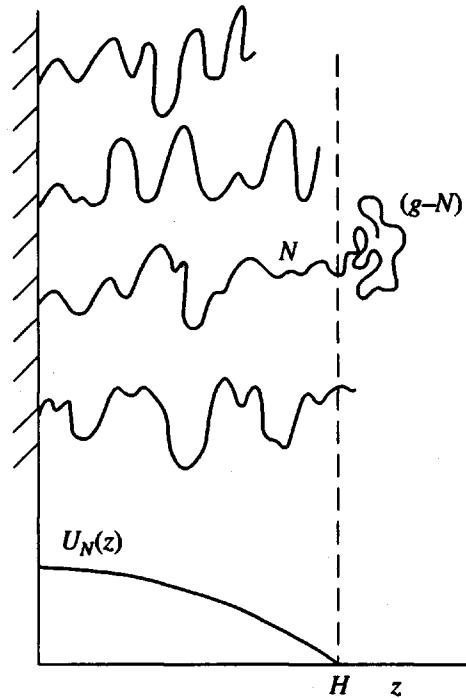


Рис. 1. Длинная примесная макромолекула из g -звеньев в полимерном монослое. Цепи монослоя содержат N звеньев. Штриховой линией показана высота монослоя H , сплошной линией – эффективный потенциал $U_N(z)$, действующий внутри монослоя.

где R – среднеквадратичный радиус инерции цепи.

Пользуясь формулой (7), легко получить выражения для средней высоты $\langle z_g \rangle$ и флюктуации δz_g примесной длинной цепи в монослое

$$\langle z_g \rangle \approx H + \left[\frac{\pi}{6} (g - N) a^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$\delta z_g \approx \left[\frac{(4 - \pi)}{6} (g - N) a^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

считая, что $R = \left[\frac{1}{6} (g - N) a^2 \right]^{1/2}$ – радиус инерции “головки”, одуванчика.

Таким образом, структура примесной цепи в однородном полимерном монослое, может быть трех типов

$$\langle z_g \rangle = \begin{cases} \left[\frac{1}{3} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi g}{2N} \right) N a^2 \right]^{1/2} & g < N \\ \frac{3\pi}{16} H & g = N \\ H + \left[\frac{\pi}{6} \left(\frac{g}{N} - 1 \right) N a^2 \right]^{1/2} & g > N \end{cases} \quad (10)$$

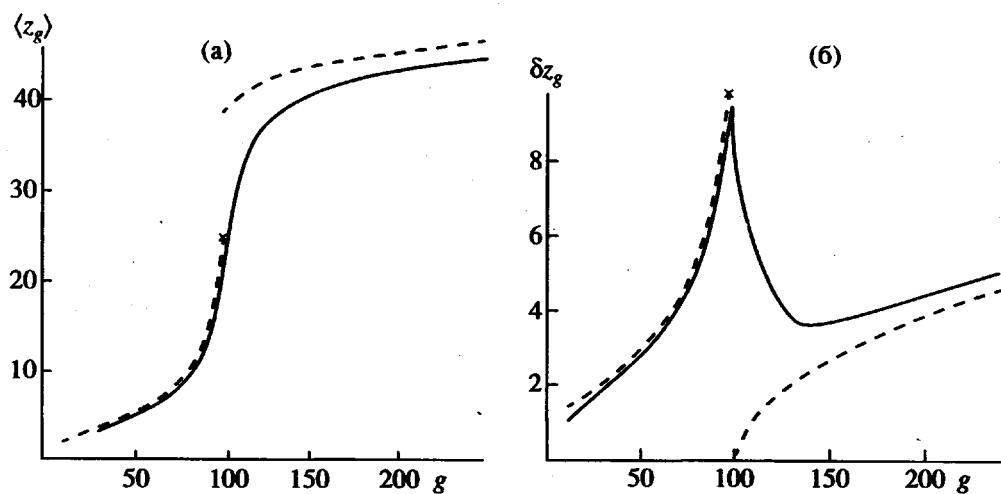


Рис. 2. Зависимость средней высоты $\langle z_g \rangle$ конца примесной цепи (а) и ее флуктуации δz_g (б) от числа звеньев g этой цепи в монослое с параметрами $N = 100$, $\rho a^2 = 0.1$, $H = 38.7$; хороший растворитель. Сплошные линии – результаты численного расчета методом самосогласованного поля, штриховые – по формулам (10) и (11). Крестиками отмечены характеристики основных цепей монослоя.

$$\delta z_g = \begin{cases} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{4}{\pi} - 1 \right) \operatorname{tg} \left(\frac{\pi g}{2N} \right) N a^2 \right]^{1/2} & g < N \\ \left[\frac{2}{5} - \left(\frac{3\pi}{16} \right)^2 \right]^{1/2} H & g = N \\ \left[\frac{(4-\pi)}{6} \left(\frac{g}{N} - 1 \right) N a^2 \right]^{1/2} & g > N \end{cases} \quad (11)$$

Как видно из формулы (11), величина флюктуаций для коротких и длинных примесных цепей не зависит от густоты монослоя. Эта зависимость (через величину H) появляется только, когда длина примесной макромолекулы близка длине основных цепей монослоя.

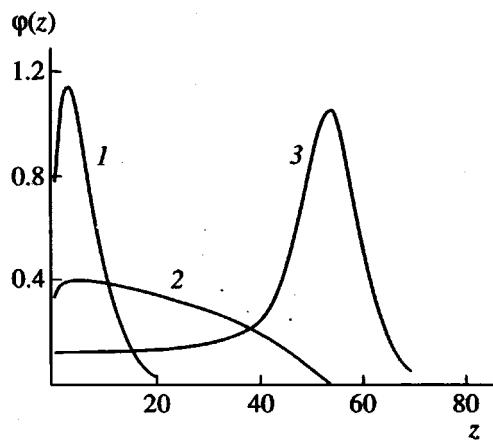


Рис. 3. Профили плотности звеньев примесной макромолекулы с числом звеньев $g = 100$ (1), 140 (2) и 230 (3) в полимерном монослое. Характеристики монослоя: $N = 140$, $\rho a^2 = 0.1$, $H = 54$; хороший растворитель. Нормировка выбрана таким образом, чтобы площади под кривыми были равны g .

На рис. 2 приведены зависимости средней высоты $\langle z_g \rangle$ конца примесной макромолекулы и флуктуации ее высоты δz_g от числа звеньев g . Примесная макромолекула находилась внутри монослоя с числом звеньев $N = 100$ при плотности прививки $\rho a^2 = 0.1$ в термодинамически хорошем растворителе. Высота монослоя, рассчитанная по формулам (2), (5) для заданных значений N и ρa^2 составила $H/a \approx 38.7$.

Путем самосогласованной процедуры численно рассчитывали профиль монослоя и получали эффективное поле $U_M(z)$. После этого внутри поля помещали примесную цепь и определяли ее средние характеристики. Расчеты проводили на простой кубической решетке, в хорошем растворителе, по методике, описанной в работах [13, 14]. Как видно из рис. 2, формулы (10) и (11) в целом описывают результаты численных расчетов.

Три типа конформаций, которые приобретает примесная цепь в зависимости от своей длины, находят отражение и в профиле плотности ее звеньев. На рис. 3 приведены три таких профиля. Первый соответствует цепи из $g = 100$ звеньев, внедренной в монослое с характеристиками $N = 140$, $\rho a^2 = 0.1$, $H/a \approx 54$. Этот профиль отражает клубкообразные конформации короткой примесной макромолекулы, которая слегка деформирована под влиянием эффективного поля монослоя. Второй профиль отвечает случаю $g = N = 140$ и совпадает с параболическим профилем плотности звеньев самого монослоя. Наконец, третий профиль характеризует неоднородную структуру, которую приобретает длинная примесная цепь с $g = 230$. Звенья этой цепи, находящиеся внутри монослоя, формируют участок с почти постоянной плотностью. В то же время периферийные звенья образу-

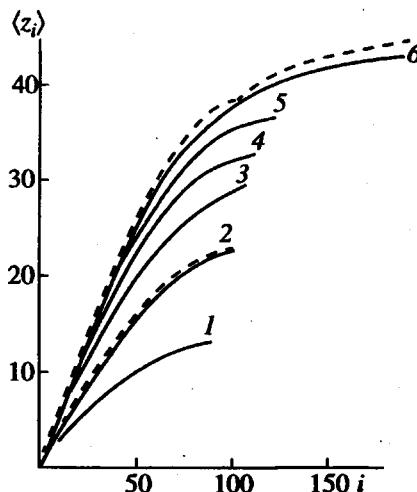


Рис. 4. Средняя высота каждого звена примесной макромолекулы в полимерном монослое в зависимости от номера этого звена. Число звеньев примесной цепи $g = 90$ (1), 100 (2), 105 (3), 110 (4), 120 (5) и 200 (6). Характеристики монослоя: $N = 100$, $\rho a^2 = 0.1$, $H = 38.7$; хороший растворитель. Сплошные линии - численный расчет методом самосогласованного поля, штриховые - по асимптотическим формулам (12)-(14).

ют конформации с распределением плотности, близким к гауссовому.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ПОЛИМЕРНОМ МОНОСЛОЕ

Детальными характеристиками примесной цепи могут служить средняя высота $\langle z_i \rangle$ каждого i -го ее звена над плоскостью прививки, а также функция распределения по высоте какого-либо выделенного звена.

Как известно [8], для основных цепей монослоя среднее положение i -го звена ($i \leq N$) описывается выражением

$$\langle z_i \rangle = \langle z_N \rangle \sin\left(\frac{\pi i}{2N}\right) = \frac{3\pi}{16} H \sin\left(\frac{\pi i}{2N}\right) \quad (12)$$

Очевидно, этой же формулой описывается среднее положение звеньев примесной цепи при $g = N$. При $g > N$ часть звеньев примесной цепи с $i \leq N$ находится внутри монослоя, и для этих звеньев должна быть справедлива формула

$$\langle z_i \rangle = H \sin\left(\frac{\pi i}{2N}\right) \quad i \leq N \leq g \quad (13)$$

Звенья с $i > N$ вытолкнуты за пределы монослоя и образуют статистически свернутый клубок. Как известно, в гауссовом клубке, пришитом к инертной плоскости, положение любого звена за-

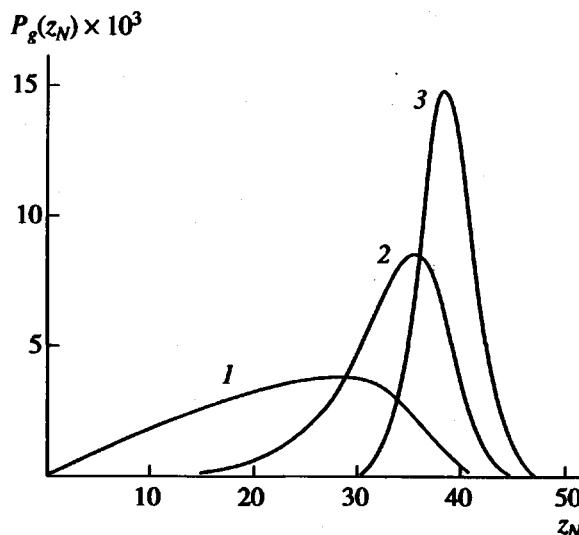


Рис. 5. Распределение по высоте N -го звена примесной макромолекулы в полимерном монослое. Число звеньев примесной цепи $g = 100$ (1); 110 (2) и 200 (3). Характеристики монослоя: $N = 100$; $\rho a^2 = 0.1$, $H = 38.7$; хороший растворитель.

висит только от его номера, а не от наличия или отсутствия последующих звеньев. Считая часть примесной цепи, вытолкнутую за пределы монослоя, гауссовым клубком, прикрепленным к поверхности $z = H$ и пользуясь формулой (8), имеем

$$\langle z_i \rangle = H + \left[\frac{\pi}{6} \left(\frac{i}{N} - 1 \right) N a^2 \right]^{1/2} \quad N < i \leq g \quad (14)$$

На рис. 4 приведена средняя высота каждого звена примесной цепи в зависимости от его номера. Примесные макромолекулы различной длины от $g = 90$ до $g = 200$ находились в полимерном монослое, который характеризовался параметрами $N = 100$, $\rho a^2 = 0.1$, $H = 38.7$; хороший растворитель. Сплошными линиями показаны результаты численных расчетов, штриховыми - по формулам (12)-(14).

Видно, что при $g = N = 100$ результаты численного расчета хорошо описываются выражением (12). Ситуации $g \gg N$ отвечает $g = 200$ (рис. 4, кривая 6). Как видно, в совокупности эта зависимость удовлетворительно описывается формулами (13), (14). Если же g не слишком превышает N , то наблюдаются значительные расхождения между асимптотическими выражениями (13), (14) и результатами численных расчетов.

Интересно резкое увеличение высоты каждого из звеньев примесной цепи, когда эта цепь начинает становиться длиннее основных цепей монослоя и формируется "стебель одуванчика". При этом происходит существенное обострение функ-

ции распределения $P_g(z_N)$ по высоте N -го звена примесной макромолекулы (рис. 5). В основных цепях монослоя N -ое звено является последним и сильно флюктуирует. Ширина функции распределения $P_N(z_N)$ для монослоя охватывает область расстояний от нуля до $z_N = H$ (рис. 5, кривая 1) и описывается формулой [8]

$$P_N(z_N) = \frac{3z_N}{H^3} (H^2 - z_N^2)^{1/2} \quad (15)$$

Для длинной примесной макромолекулы N -ое звено не является последним и флюктуирует тем меньше, чем длиннее эта макромолекула. При $g \gg N$ распределение $P_g(z_N)$ практически перестает зависеть от длины примесной цепи и хорошо описывается гауссовой функцией, центрированной при $z_N \approx H$ (рис. 5, кривая 3).

Из вида кривой 3 на рис. 5 можно заключить, что в образовавшейся обсуждаемой структуре макромолекулы конец "стебля" флюктуирует около границы монослоя, причем размах этих флюктуаций остается постоянным при увеличении клубковой части, т.е. "головки одуванчика".

Итак, макромолекула, вкрапленная в полимерный монослой приобретает различные конформации в зависимости от соотношения между ее длиной и длиной основных цепей монослоя. Короткая примесная цепь имеет конформации, характерные для слегка деформированного, статистического клубка. Длинная примесная цепь приобретает неоднородную структуру. Часть звеньев, равная числу звеньев основной цепи монослоя, вытягивается в слабо флюктуирующую нить, а остальные звенья образуют клубок, расположенный за пределами монослоя. Формирование такой структуры происходит сразу, как только длина примесной макромолекулы превышает длину основных цепей монослоя.

В заключение обсудим границы применимости представленной теории. Предполагалось, что полимерный монослой характеризуется параболически спадающим профилем самосогласованного поля (1). Как известно, формирование полимерного монослоя происходит, когда пришитые соседние цепи перекрываются (густота прививки полимерных цепей ρ должна быть много больше, чем R^2 , где R – средний радиус инерции изолированной макромолекулы в растворе). Более точные оценки, основанные на анализе результатов моделирования монослоев методом броуновской динамики, получены в работе [9], и для хорошего растворителя дают соотношение $\rho > (2R)^2$. Параболический характер самосогласованного поля, по-видимому, формируется позже, когда расстояния между точками прикрепления полимерных цепей к плоскости становятся такими, что набуханием отдельного блока, т.е. участка цепи в объеме $\rho^{-3/2}$, можно пренебречь. Точные оценки на-

чала установления параболического потенциала (1) внутри монослоя в настоящее время отсутствуют.

Средняя концентрация звеньев внутри монослоя не должна быть слишком высокой – в противном случае самосогласованный потенциал превращается из параболического в экспоненциальный. Это условие накладывает ограничение: $\rho a^2 \ll 1$. Детальный анализ, проведенный в работе [7], показывает, что переход к густым монослоям происходит при $\rho a^2 < 0.8$.

В настоящей работе рассматривали поведение коротких и длинных примесных цепей, находящихся внутри монослоя в хорошем растворителе. Однако при описании поведения примесной цепи влияние собственного объема звеньев цепи на ее характеристики не учитывали. Это вполне допустимо для той части макромолекулы, которая находится внутри полимерного монослоя, поскольку внутренность монослоя можно рассматривать как полуразбавленный раствор с заэкранированными объемными эффектами внутри каждой цепи (для молекулы внутри монослоя концентрация звеньев, созданная окружающими полимерными молекулами, значительно выше концентрации собственных звеньев, благодаря чему набухания не происходит). В то же время та часть макромолекулы, которая вытолкнута за пределы монослоя, в хорошем растворителе набухает, и зависимость ее размеров от числа звеньев описывается показателем $3/5$. Соответственно при более точном рассмотрении надо заменить показатель степени $1/2$ в последних частях формул (10), (11) на $3/5$. Однако, численные коэффициенты также изменяются, поэтому в данной работе мы не стали производить таких уточнений.

Наконец, обсудим вопрос о применимости метода самосогласованного поля при расчете характеристик цепей в монослое и необходимости введения флюктуационных поправок. В работе [8] было проведено сравнение результатов моделирования полимерных монослоев методом Монте-Карло, естественно учитывающим флюктуационные поправки, с предсказаниями теории самосогласованного поля. Как оказалось, не только средние, но и детальные характеристики полимерных цепей монослоя, полученные этими двумя методами, практически совпадают. Таким образом, роль флюктуационных поправок оказалась пренебрежимо малой. Естественно ожидать, что их влияние на характеристики коротких и длинных молекул, внедренных внутрь монослоя, также окажется незначительным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. № 2. P. 905.

2. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // *Polymer*. 1989. V. 30. № 1. P. 170; 1990. V. 31. № 7. P. 1313; 1990. V. 31. № 11. P. 2197.
3. *Noolandi J., Hong M.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 9. P. 1443.
4. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A.* // *J. Colloid. Interface Sci.* 1990. V. 137. № 2. P. 495.
5. *Okahata Y., Noguchi H., Seki T.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 1. P. 15.
6. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 12. P. 2610.
7. *Скворцов А.М., Горбунов А.А., Павлушкин И.В., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямыцын В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1706.
8. *Lai P.-Y., Zhulina E.B.* // *J. Phys. II*. 1992. V. 2. P. 547.
9. *Klushin L.I., Skvortsov A.M.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 7. P. 1549.
10. *Aurou P., Auvrau L., Leger L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. № 6. P. 719; *Physica A*. 1991. V. 172. № 1/2. P. 269.
11. *Klein J., Perahia D., Warburg S.* // *Nature*. 1991. V. 352. № 1. P. 143.
12. *Aurou P., Mir P., Auvrau L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. № 1. P. 93.
13. *Горбунов А.А., Скворцов А.М., Павлушкин И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 431.
14. *Скворцов А.М., Павлушкин И.В., Горбунов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 503.
15. *Murat M., Grest G.S.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 10. P. 4054.
16. *Lai P.-Y., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 12. P. 9288.
17. *Grest G.S., Murat M.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 12. P. 3108.
18. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 2. P. 853.
19. *Birshtein T.M., Lyatskaya Yu.V., Zhulina E.B.* // *Polymer*. 1990. V. 31. № 11. P. 2185.
20. *Lai P.-Y., Zhulina E.B.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 20. P. 5201.
21. *Klushin L.I., Skvortsov A.M.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 13. P. 3443.
22. *Скворцов А.М., Горбунов А.А., Прямыцын В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 182.

The Structure of Long and Short Macromolecules Admixed to a Polymer Layer

A. M. Skvortsov*, A. A. Gorbunov**, and L. I. Klushin***

* *Chemical Pharmaceutical Institute*

ul. Prof. Popova 14, St. Petersburg, 197376 Russia

** *Institute of Special-Purity Biological Preparations*

ul. Pudozhskaya 7, St. Petersburg, 197110 Russia

*** *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences*

Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—A monodisperse polymer monolayer in a good solvent is considered. This monolayer contains a small number of admixed macromolecules, which differ from the chains dominating of the layer only in that their length is different. Equilibrium characteristics of admixed chains (mean position of each unit, height fluctuation for the chain end, chain density profile, etc.) are calculated. When the admixed chains are shorter than those of the major component, they rest inside the monolayer as slightly deformed random coils. In the case when the admixed chains are longer than the chains dominating in the monolayer, their structure is not uniform: some units are extended to form a slightly fluctuating stem, whereas the other units form a coil which lies above the surface of monolayer.