

УДК 541.64:536.7

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

© 2002 г. Н. Ю. Старовойтова*, Д. Г. Ширванинц**, П. Г. Халатур*

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Universität Ulm
89069 Ulm, Germany

Поступила в редакцию 19.09.2001 г.
Принята в печать 11.02.2002 г.

Методом компьютерного моделирования исследован монослой гребнеобразных сополимеров на поверхности раздела фаз. Рассмотрены макромолекулы с высокой плотностью пришивки боковых цепей (молекулярные “щетки”), помещенные в ванну Ленгмюра. Установлено, что при боковом сжатии монослоя размеры боковых цепей первоначально уменьшаются до значения, характерного для отдельных цепей той же длины в растворе, после чего начинается их десорбция с поверхности. При дальнейшем повышении поверхностной концентрации макромолекул боковые цепи вытягиваются вглубь субфазы, образуя ориентированный монослой (“частокол Ленгмюра”). Десорбция становится более резкой с ростом длины боковых цепей, однако полная их десорбция не наблюдается из-за стерических причин. Результаты компьютерного моделирования согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Гребнеобразные сополимеры способны к структурообразованию в растворах (мицеллообразование), расплавах (микрофазное разделение) и на границе раздела фаз (спирализация, образование моно-, би- и мультислоев). Изменяя химическое строение макромолекул и внешние условия, можно создавать разнообразные трехмерные и планарные структуры с уникальным комплексом механических и физико-химических характеристик [1–3].

Новейшие методы синтеза сополимеров сложной архитектуры позволяют создавать гребнеобразные макромолекулы с высокой плотностью пришивки боковых цепей [4–9]. Такой тип полимеров получил название молекулярных щеток или цилиндрических щеток. Результаты теорети-

ческого анализа и компьютерного моделирования указывают на рост персистентной длины таких макромолекул (по сравнению с линейными), что вызвано стерическим отталкиванием боковых цепей [10–15]. Конкуренция между гибкостью основной цепи и взаимодействием звеньев боковых цепей может приводить к лиотропному упорядочению [16], осевому сжатию основной цепи [9, 17], микрофазному расслоению [18, 19], спирализации на твердой подложке [20] и т.д.

При адсорбции молекулярных щеток на плоской твердой подложке значительно меняется их конформация и гибкость [13]. Когда каждое мономерное звено вступает в адсорбционный контакт с поверхностью, система становится практически двумерной. В этом квазидвумерном ($2d$) состоянии звенья боковых цепей сильно отталкиваются друг от друга.

Конформационные изменения сильно адсорбированного гребнеобразного сополимера, состоящего из гибких боковых и основной цепей,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32154).

E-mail:a001062@tversu.ru (Старовойтова Наталья Юрьевна).

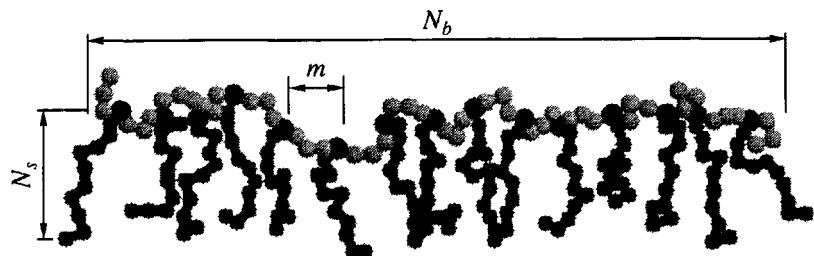


Рис. 1. Схематическое изображение гребнеобразной молекулы. Здесь m – длина развязки между боковыми цепями (частота “пришивки”).

зависят от сочетания внутримолекулярных и поверхностных сил [13, 20, 21]. Взаимодействие мономерных звеньев с поверхностью изменяет ориентацию боковых цепей относительно основной, нарушает (понижает) симметрию и размерность системы. Кроме того, известно, что сильная адсорбция макромолекул из раствора на плоскую подложку способна приводить к вытягиванию основной цепи [20, 21].

В настоящей работе с помощью метода компьютерного моделирования изучено конформационное поведение молекулярных щеток, адсорбированных на поверхности раздела фаз. Также проведено сравнение некоторых результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными, полученными методом нейтронного отражения [22].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной работе использована техника компьютерного моделирования, основанная на идее клеточного автомата [23, 24] и решеточной модели цепи с флюктуирующими связями [25]. Объектом исследования служила система, включающая K гребнеобразных макромолекул, находящихся на границе раздела двух фаз. Каждая молекулярная “щетка” состояла из $N = N_b + nN_s$ мономерных звеньев, где N_b – длина основной цепи, N_s – длина боковой цепи, n – число боковых цепей в щетке (рис. 1). Расстояние между местами присоединений боковых цепей к основной (или плотность пришивки) определяется как $\delta = n/N_b$. В частности, структуре, в которой боковые цепи присоединены к каждому звену основной цепи, соответствует $\delta = 1$.

Использованный в настоящем исследовании метод расчета аналогичен схеме, впервые пред-

ложенной в работах [26, 27] для изучения решеточных газов. Полимерная цепь представляется последовательностью мономеров, занимающих 2^d мест на квадратной (для $d = 2$) или на кубической (для $d = 3$) решетке [26]. Таким образом, длина связи может изменяться в пределах от $b_{\min} = 2$ до $b_{\max} = \sqrt{13}$ ($d = 2$) или от 2 до $\sqrt{10}$ ($d = 3$) решеточных единиц σ . Предполагалось, что каждый мономер может двигаться по узлам квадратной (кубической) решетки с единичной скоростью v_α в направлении α от данного узла решетки, занятого частицей i , к одному из ближайших четырех (для $d = 2$, $\alpha = \pm x, \pm y$) или восьми (для $d = 3$, $\alpha = \pm x, \pm y, \pm z$) узлов. В модели клеточного автомата скорости v_i представляют собой “внутреннее состояние” каждого занятого узла решетки. Начальные скорости задаются случайным образом. Изменения в скоростях частиц вызываются “упругими столкновениями” между парами частиц i и j . Столкновение происходит, если:

$$\begin{cases} r_{ij} < 2 \text{ для любых пар } i \text{ и } j (d = 2, 3) \\ r_{ij} = b_{\max} \text{ для связанных в цепь пар } i \text{ и } j (d = 2, 3) \\ r_{ij} = \sqrt{8} \text{ для связанных в цепь пар } i \text{ и } j (d = 3), \end{cases} \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между частицами i и j . Дополнительное условие столкновения $r_{ij} = \sqrt{8}$ для трехмерной системы вводится вследствие запрета соответствующей длины связи $b = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, что предотвращает самопересечения цепи в модели с флюктуирующими связями [25].

Правила изменения внутреннего состояния $\{v\}$ занятых узлов определяются законами столкновения на дискретной решетке. Частицы движутся свободно вдоль направления α до тех пор, пока их взаимное положение не приводит к столк-

новению, определяемому условиями (1). При реализации одного из условий (1) считается, что между частицами i и j произошло упругое столкновение, и частицы обмениваются скоростями. Другими словами, для частиц i и j , удовлетворяющих любому условию (1), $v_{ai} \rightleftharpoons v_{aj}$. Подчеркнем, что при каждом столкновении меняются только направления движения, но не абсолютные величины скоростей. Таким образом, при всех столкновениях сохраняется импульс и кинетическая энергия.

Каждый шаг вычислительной схемы состоит в попытке переместить все частицы в соответствующих направлениях α (которые определяются набором внутренних состояний $\{\nu\}$): частицы совершают свободное движение по прямой. Однако при взаимных столкновениях они обмениваются скоростями и на следующем шаге совершают новое перемещение согласно новому набору внутренних состояний. Многократное повторение последовательности таких действий приводит к изменению скоростей частиц и их позиций, что вызывает эволюцию системы. Дополнительно, как и в работах [20, 23, 24], использована стохастизация движения частиц: направления их движения менялись случайным образом с вероятностью $\omega = 0.1$.

Рассматривалась система из $K = 9$ макромолекул с параметрами $N_b = 60$, $n = 30$ и $\delta = 2$. Длина боковых цепей N_s изменялась от 4 до 16. Соответственно, общее число звеньев N менялось от 1620 до 4320. Первоначально все макромолекулы были помещены в трехмерную ячейку с боковыми размерами $L_x = 240$, $L_y = 240$ для $N_s = 4$; $L_x = 360$, $L_y = 360$ для $N_s = 8$; $L_x = 420$, $L_y = 420$ для $N_s = 16$. Размер ячейки по оси z менялся от $L_z = 15$ до 55 (в зависимости от длины боковой цепи). Все длины выражены в единицах решетки b . Ячейка с первоначальной поверхностью плотностью звеньев $\rho_0 = 0.01$ сжималась до максимальной плотности $\rho_{max} = 0.71 \pm 0.02$ (о причинах ограничения плотности будет сказано ниже). Поверхностная плотность системы определялась как $\rho = 2^d n_a / S$, где n_a – среднее число адсорбированных звеньев, S – площадь поверхности (общее число решеточных узлов в плоскости (x, y)), $d = 2$. Каждому звену основной цепи, контактирующему с поверхностью $z = 0$, приписывалась энергия $\varepsilon_b = -12 kT$, а звену боковой цепи – $\varepsilon = -4 kT$. Таким образом, основные цепи адсорбировались на поверхности практически необратимо, а боковые цепи имели

возможность частично десорбироваться с поверхности раздела фаз при определенных термодинамических условиях. Для оценки энтропийного вклада были выполнены дополнительные расчеты при $\varepsilon = 0$. Для удобства описания системы можно использовать “параметр сжатия” p , или концентрацию звеньев основных цепей на поверхности $p = KN_b / S$, а также долю адсорбированных звеньев боковых цепей $\gamma = n_s / N_s$. В компьютерном эксперименте переходы между различными состояниями системы разыгрываются по стандартной схеме Метрополиса. Условное время эволюции системы τ измеряется в числах шагов s , отнесенных на одно звено: $\tau = s/N$.

В начальном состоянии все макромолекулы располагались в плоскости $z = 0$ и имели регулярную вытянутую конформацию. В зависимости от общего числа мономерных звеньев в системе, время релаксации изменялось от $\tau = 3 \times 10^6$ до 6×10^6 . За этот период достигалось равновесие. После завершения начальной релаксации системы проводилось постепенное сжатие ячейки в плоскости (x, y) одновременно по обоим направлениям. После каждого сдвига виртуального углового барьера ванн Ленгмюра на величину b система приводилась в состояние равновесия, а затем определялись требуемые характеристики: среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы как целого $\langle R^2 \rangle$, среднеквадратичный радиус инерции основной цепи $\langle R_b^2 \rangle$, среднеквадратичный радиус, среднеквадратичный радиус инерции боковых цепей $\langle R_s^2 \rangle$, среднеквадратичный радиус, число адсорбированных звеньев основной цепи n_b и боковых цепей n_s (общее число адсорбированных на поверхности звеньев $n_a = n_b + n_s$).

На рис. 2 представлен типичный пример кинетики сжатия монослоя, иллюстрирующий зависимость площади, приходящейся на одно адсорбированное звено S/n_a от времени моделирования τ .

Теоретически минимальный размер ячейки, при котором достигается нулевая адсорбция боковых цепей $\gamma = 0$ и единичная поверхностная плотность основных цепей (с учетом исключенного объема) $\rho = 1$, составляет 47×47 . Однако в компьютерном эксперименте оказалась достижимой только величина $\rho_{max} = 0.71 \pm 0.02$ при всех исследованных длинах боковых цепей. Заметим, что для линейных цепей (без боковых привесков), моделирова-

ние которых также проводилось в данной работе, была достигнута величина $\rho_{\max} = 0.74$. Следует подчеркнуть, что при всех рассмотренных параметрах модели в системе отсутствовало ЖК-упорядочение основных цепей или макромолекул как целого. Поэтому соответствующие ориентационные характеристики далее обсуждаться не будут.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Были рассмотрены три системы, содержащие макромолекулы с различной длиной боковой цепи: $N_s = 4, 8$ и 16 .

В начальных условиях при $\rho_0 = 0.01$ исходная степень адсорбции основных цепей составляет 100%, боковых цепей – 95%. С уменьшением размера ячейки плотность звеньев в адсорбционном слое ρ увеличивается (рис. 3). Как видно, на зависимости ρ от параметра сжатия r можно выделить два режима: сначала при сжатии монослоя происходит быстрый рост ρ , а затем скорость роста ρ резко замедляется. Более подробно эти данные будут обсуждены ниже.

На рис. 4 представлены типичные структуры, наблюдаемые для различных условий компьютерного эксперимента. Рисунки 4г–4е иллюстрируют десорбцию боковых цепей с поверхности в субфазу при трех поверхностных плотностях. Как видно, в начальных условиях ($\rho_0 = 0.01$) макромолекулы практически полностью адсорбированы на поверхности и их размеры близки к двумерным. При промежуточных плотностях боковые цепи частично десорбируются с поверхности и переходят в объем субфазы. Иными словами, в этом случае в системе имеются как двумерные (адсорбированные), так и трехмерные (десорбированные) цепи. Максимальной плотности соответствует наиболее полная десорбция боковых цепей, при которой они, подобно “частоколу Ленгмюра” из молекул ПАВ, ориентируются параллельно друг другу в направлении нормали к адсорбирующему поверхности. При этом кроме небольшого остатка адсорбированных двумерных звеньев появляются сильно вытянутые боковые привески, которые ведут себя фактически как одномерные цепи. Таким образом, по мере сжатия системы боковые цепи фактически совершают последовательные переходы между пространствами различной размерности $2d \rightarrow 3d \rightarrow 1d$.

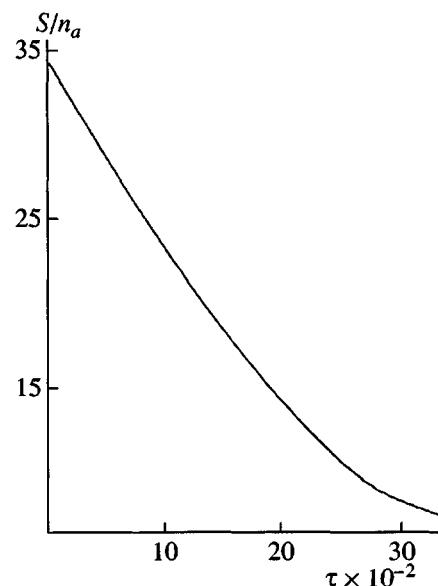


Рис. 2. Зависимость площади, приходящейся на одно адсорбированное звено S/n_a , от времени эволюции системы τ , которое измеряется в числах шагов, отнесенных на одно звено: $\tau = s/N$.

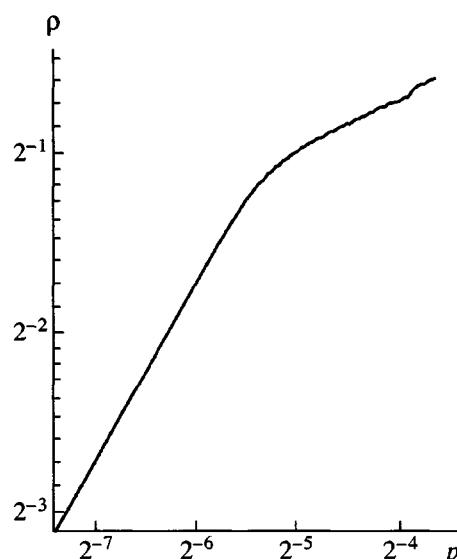


Рис. 3. Зависимость среднечисленной плотности звеньев в адсорбционном слое ρ от параметра сжатия при $N_s = 8$. График построен в билогарифмических координатах.

Сильные изменения размеров боковых цепей, связанные с процессом их десорбции с поверхности, показаны на рис. 5. На рис. 5а выделены три области: область, соответствующая сильной адсорбции, в которой при уменьшении S происходит

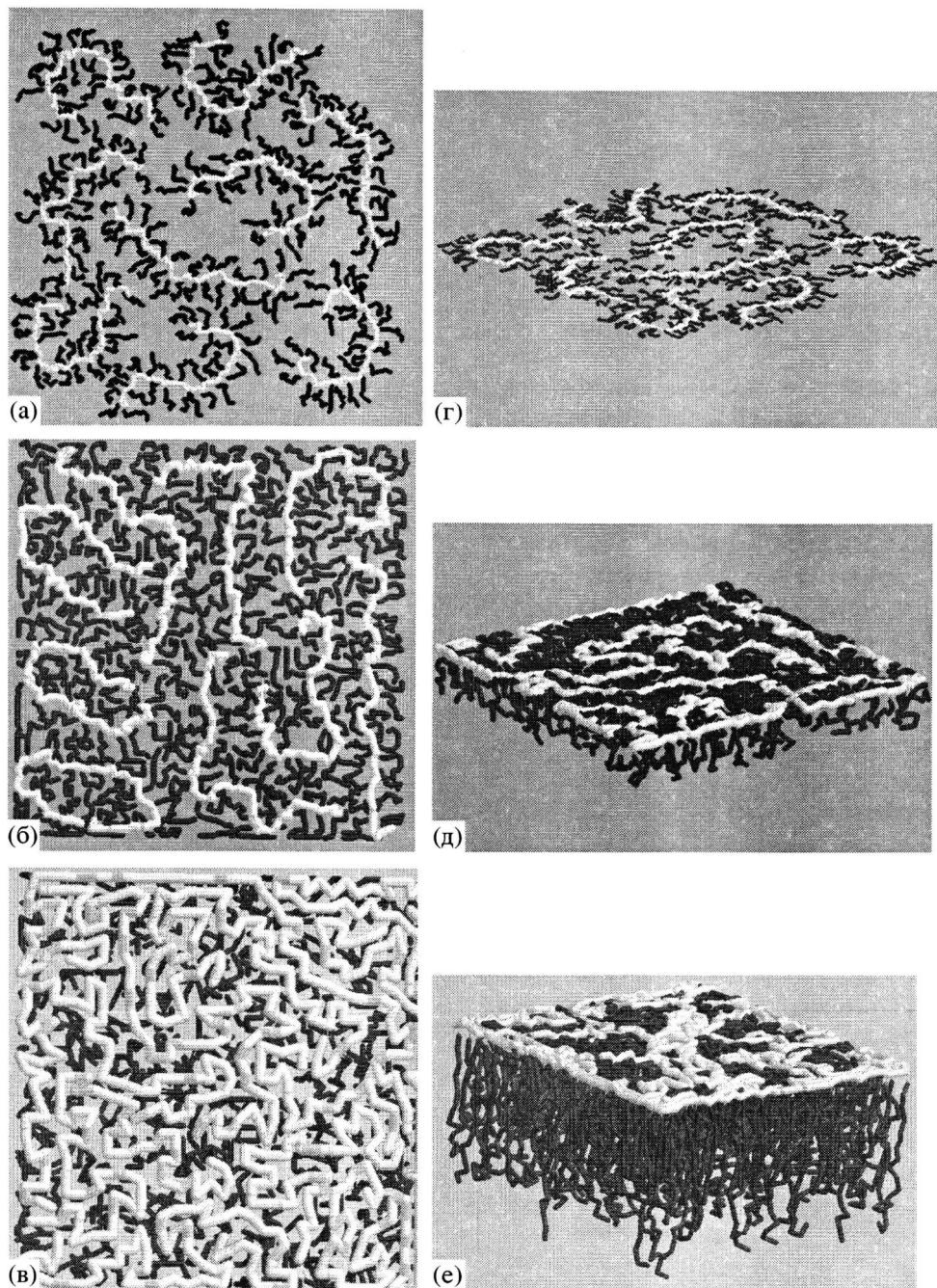


Рис. 4. Типичные структуры молекулярного монослоя при различной плотности ρ и длине боковых цепей ($N_s = 8$ и 16); длина основной цепи $N_b = 60$. Светлым тоном показаны основные цепи, черным цветом – боковые, серым цветом – свободные места поверхности. Изображены системы в плоскости поверхности XY (а–в) и в среде растворителя (г–е) при различной степени сжатия $\rho = 0.1$ (а, г), $\rho = 0.5$ (б, д) и $\rho = 0.7$ (в, е).

сжатие боковых цепей без их отрыва от поверхности (размерность $d = 2$); область, десорбции, перехода цепей в объем ($d = 3$); область, характеризующаяся вытягиванием и упорядочиванием десорбированных цепей ($d = 1$). На рис. 5б показано изменение средних размеров цепей в отсутствие

их адсорбционного взаимодействия с поверхностью ($\varepsilon = 0$). В этом случае отрыв боковых привесков от поверхности обусловлен чисто стерическими (энтропийными) причинами. В отличие от адсорбированных цепей, в данном случае при не слишком высоких плотностях ρ видимых измене-

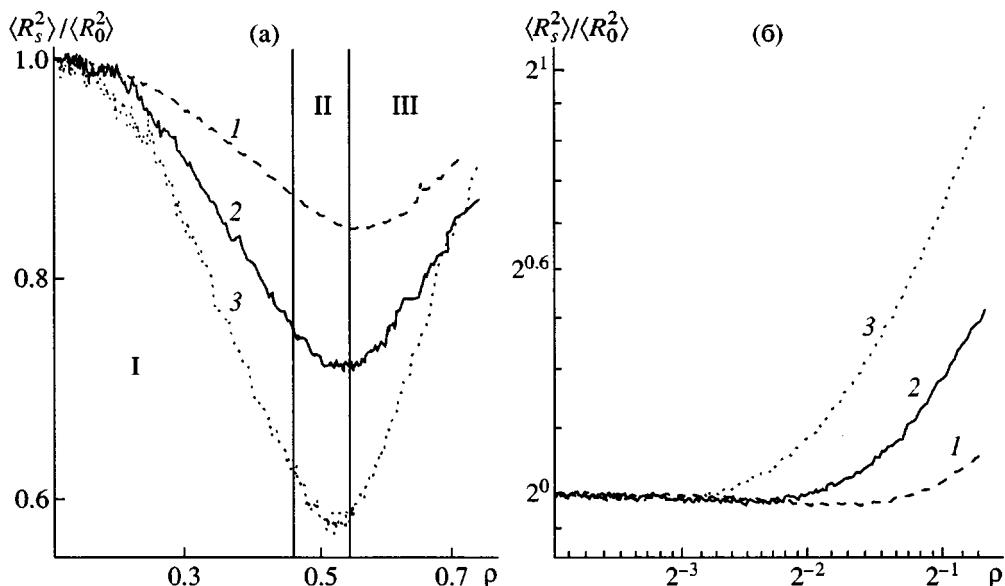


Рис. 5. Средние размеры боковых цепей $\langle R_s^2 \rangle$, отнесенные к начальным значениям $\langle R_0^2 \rangle$, при $\rho = 0.1$, в зависимости от плотности адсорбционного слоя ρ при $\epsilon = -4 kT$ (а) и $\epsilon = 0$ (б). Рисунок 5б построен в логарифмических координатах. $N_s = 4$ (1), 8 (2) и 16 (3).

ний нет. При дальнейшем увеличении ρ наблюдается линейный рост $\langle R_s^2 \rangle$, сопровождающийся вытягиванием цепей вдоль нормали к поверхности. На рис. 5а видно, что с ростом N_s происходят более резкие изменения $\langle R_s^2 \rangle$. При этом минимумы кривых лежат в узком интервале плотностей ($\rho = 0.52\text{--}0.56$). Следовательно, вытягивание и ориентация боковых цепей параллельно друг другу сильно зависит от двумерной плотности системы (или, другими словами, от плотности "пришивки" боковых цепей к поверхности). Расчеты показывают, что положение минимума слабо зависит от N_s . Тем не менее, такая зависимость все же имеется: чем больше N_s , тем меньше плотность, при которой начинается вытягивание цепей. Это связано с усилением влияния исключенного объема.

Для определения скейлинговых зависимостей было рассмотрено поведение $\langle R_s^2 \rangle$ в зависимости от числа боковых цепей, приходящихся на единицу площади поверхности $\sigma = Kn/S = 1/2\rho$ (при различных $N_s = 4, 8, 16$). Соответствующие расчеты проводили для определенной выше области 3 (см. также рис. 5а). Оказалось, что в билогарифмических координатах размеры боковых цепей линейно растут с плотностью "пришивки" к адсорбцион-

ной поверхности (рис. 6). Рассчитанные показатели степени v в зависимости $\sqrt{\langle R_s^2 \rangle} \propto \sigma^v$ составили $v = 0.073 \pm 0.005$ (для $N_s = 4$), $v = 0.154 \pm 0.000$ (для $N_s = 8$), $v = 0.242 \pm 0.000$ (для $N_s = 16$) (таблица).

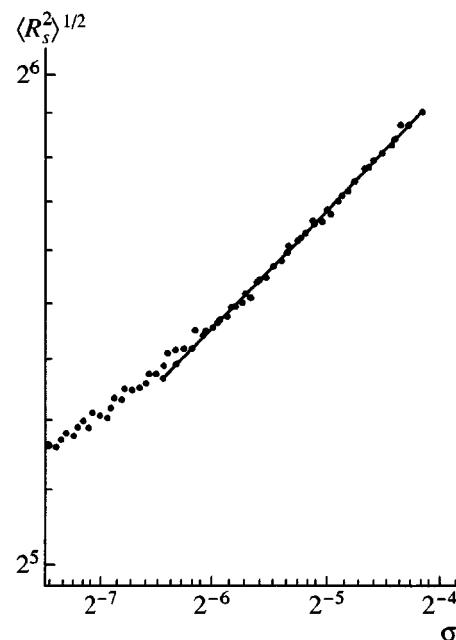


Рис. 6. Зависимость средних размеров боковых цепей $\langle R_s^2 \rangle$ от параметра $\sigma = Kn/S$ при $N_s = 16$. График построен в логарифмических координатах.

Значения показателя степени v при различной длине боковых цепей N_s

N_s	ρ_{\min}	Значения v		
		σ^v	ρ^v	ρ_s^v
4	0.282	0.073 ± 0.005	0.200 ± 0.01	0.187 ± 0.012
8	0.344	0.154 ± 0.000	0.350 ± 0.008	0.801 ± 0.040
16	0.341	0.242 ± 0.000	0.769 ± 0.007	0.833 ± 0.000

Примечание. Значения показателей степени v в зависимости от $\sqrt{\langle R_s^2 \rangle} \propto x^v$, где $\langle R_s^2 \rangle$ – средний квадрат радиуса инерции боковых цепей; в качестве аргумента x берутся значения плотности пришивки боковых цепей σ , плотности молекулярных щеток на поверхности ρ и плотности боковых цепей на поверхности ρ_s ; ρ_{\min} – минимальная (конечная) плотность боковых цепей на поверхности, достигнутая в компьютерном эксперименте.

С ростом N_s (таблица) данные результаты приближаются к теоретически рассчитанным зависимостям, полученным в рамках теории однородного щеткоподобного слоя [28–30], а также для параболического распределения полимерных сегментов в слое [31–33]. В обоих случаях было показано, что средняя толщина слоя h связана с плотностью “пришивки” боковых цепей к поверхности (σ – число “пришивок” на единицу площади поверхности) следующим образом: $h \propto \sigma^{1/3}$. Понятно, что для выполнения скейлинговых законов величина N_s должна быть достаточно большой ($N_s \gg 1$). Кроме того, сопоставление результатов компьютерного эксперимента с теоретическими данными справедливо только для области 3, где $\sqrt{\langle R_s^2 \rangle} \propto h$. Следует отметить, что наблюдаемые величины критических индексов формируются в результате суперпозиции вкладов, адсорбированных на поверхности и вытягивающихся в среде растворителя боковых цепей, что приводит к уменьшению значений этих индексов по сравнению с ситуацией, когда адсорбция цепей на поверхности отсутствует. Можно полагать, что именно в этом состоит причина расхождений между скейлинговой теорией [28, 29] и данными компьютерного моделирования. Кроме того, надо иметь в виду, что рассмотренные нами длины боковых цепей являются весьма небольшими для проявления скейлингового поведения.

Результаты выполненного расчета можно сопоставить с экспериментальными данными, полученными в работе [22], где методом нейтронного отражения изучали организацию на межфазной поверхности вода–воздух гребнеобразных сополимеров с углеводородной (полинорбореновой) основной цепью и полиэтиленоксидными боковыми цепями, пришитыми к каждому мономерному звену основной цепи. Данные нейтронного отражения анализировались при помощи метода оптической матрицы и кинематического приближения (дающими парциальные структурные факторы для ПЭО-слоев и приповерхностного водного слоя). В работе [22] было найдено, что при низкой поверхностной концентрации плотность ПЭО-сегментов верхнего слоя постоянна. При увеличении поверхностной концентрации ПЭО-цепи начинают втягиваться в субфазу. Эти наблюдения соответствуют представленным выше результатам компьютерного моделирования. Из данных по рассеянию, полученных для каждого слоя, авторы [22] заключили, что гидрофобные основные цепи преимущественно находятся в воздушной фазе и составляют большую часть верхнего слоя, в котором содержание ПЭО и воздуха невелико. Более детальный анализ коэффициента отражения ПЭО-слоев, образованных гидрофильными боковыми цепями, проникающими в водную субфазу, показывает, что они состоят из двух субслоев, один из которых имеет однородную плотность этиленоксидных сегментов а другой – параболическое распределение плотности вдоль нормали к поверхности. Слой, содержащий основные цепи, имеет постоянную толщину (~5 Å) во всей области исследованных поверхностных концентраций, тогда как толщина слоя боковых цепей возрастает в области достаточно больших поверхностных концентраций от 15 до 45 Å. Когда поверхностная концентрация повышается, сокращение разделительной области между ПЭО-“пришивками” сопровождается исключением воды из ПЭО-содержащего слоя и вытягиванием боковых цепей глубже в субфазу. Результаты показали, что толщина ПЭО-содержащей области линейно растет с плотностью “пришивки” к водной поверхности.

Таким образом, общая картина сжатия и десорбции боковых цепей качественно подобна для компьютерного и физического экспериментов. Однако скейлинговый показатель v , определяющий зависимость толщины ПЭО-слоя h от плот-

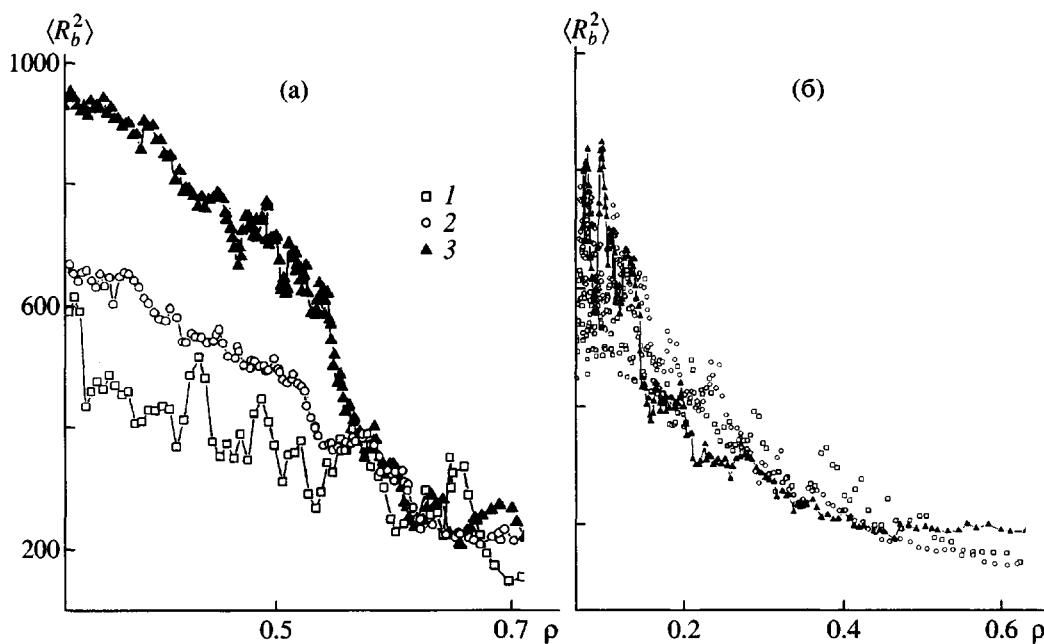


Рис. 7. Зависимость средних размеров основных цепей $\langle R_b^2 \rangle$ от плотности в адсорбционном слое ρ при $\epsilon = -4 kT$ (а) и 0 (б). $N_s = 4$ (1), 8 (2) и 16 (3).

ности боковых цепей на водной поверхности в эксперименте [22] был найден равным $v = 2/3$, что заметно отличается от теоретических предсказаний [28–33] и данных компьютерного моделирования ($v \sim 1/4$). По мнению авторов работы [22], заметные отличия от теории [28–33] возникают прежде всего из-за сравнительно небольшой ММ синтезированных боковых цепей ПЭО (27 ± 2 мономеров). Следует иметь в виду, что для рассмотренной нами модели цепи с флюктуирующими связями каждое звено цепи отвечает фактически статистическому сегменту реальной молекулы; поэтому, принимая во внимание конечную жесткость цепи ПЭО, число составляющих их статистических сегментов существенно меньше, чем в модельных цепях при $N_s = 16$. Кроме того, в теориях щеткоподобных слоев, окруженных растворителем, принимают, что места “пришивки” фиксируются в своих позициях на поверхности, что не вполне соответствует экспериментальной ситуации. Далее, авторы работы [22] при построении скейлинговых зависимостей делают допущение, что в области достаточно больших концентраций (когда начинается образование упорядоченного слоя боковых цепей) все боковые цепи являются погруженными в растворитель. Отметим, что в обсуждении результатов [22] указывается, что

незначительная доля боковых цепей остается на поверхности. Компьютерный эксперимент также показывает, что даже при весьма больших поверхностных концентрациях часть звеньев боковых цепей остается на поверхности. Учет таких цепей приводит к заметному изменению зависимости толщины монослоя $\sqrt{\langle R_s^2 \rangle} \propto h$ от его плотности. Действительно, если рассмотреть изменение величины $\langle R_s^2 \rangle$ как функцию $\rho (=2^d n_a/S)$, то соответствующий степенной показатель оказывается близким к $2/3$ (при $N_s = 8$). Практически тоже значение было найдено в экспериментальной работе [22].

На рис. 7 показаны зависимости средних размеров основных цепей $\langle R_b^2 \rangle$ от поверхностной плотности. Как видно, $\langle R_b^2 \rangle$ поникаются с ростом ρ . В отсутствие адсорбции боковых цепей (при $\epsilon = 0$) величина $\langle R_b^2 \rangle$ уменьшается пропорционально ρ , причем кривые для различных N_s совмещаются (см. рис. 7б). При $\epsilon = -4 kT$ наблюдается несколько иная зависимость: при малых ρ средний

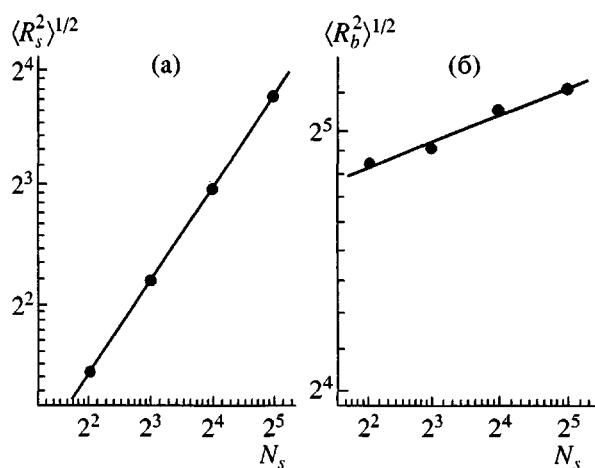


Рис. 8. Зависимость средних размеров боковой цепи $\langle R_s^2 \rangle$ от числа звеньев в боковой цепи N_s (а) и средних размеров основной цепи $\langle R_b^2 \rangle$ от N_s (б) при среднечисленной плотности $\rho = 0.1$. Графики построены в логарифмических координатах.

размер основной цепи зависит от длины боковых цепей: чем больше N_s , тем больше $\langle R_b^2 \rangle$.

На рис. 8 представлены зависимости $\langle R_s^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle R_b^2 \rangle^{1/2}$ от N_s при фиксированной плотности $\rho = 0.1$ (при данной плотности был сделан дополнительный расчет для $N_s = 32$). Было найдено, что $\langle R_s^2 \rangle^{1/2} \propto N_s^{0.818 \pm 0.003}$ и $\langle R_b^2 \rangle^{1/2} \propto N_s^{0.101 \pm 0.007}$. Как видно, размеры основной цепи зависят от N_s гораздо слабее, чем размеры боковых привесков. Величину критического индекса, найденную для зависимости $\langle R_s^2 \rangle^{1/2}$ от N_s , можно сопоставить со значением 0.75, известным для 2d-цепей с исключенным объемом. Однако, как видно, найденный критический индекс заметно превышает величину 0.75. Следует учитывать, что в рассмотренной системе зависимость $\langle R_s^2 \rangle^{1/2}$ от N_s определяется двумя основными факторами: стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, способствующими вытягиванию боковых и основных цепей, и межмолекулярными взаимодействиями, которые с ростом ρ приводят к сжатию цепей. Как и в случае боковых цепей, поведение основных цепей также определяется суперпозицией

внутри- и межмолекулярных взаимодействий, что заметно влияет на показатель степени. С увеличением плотности системы влияние боковых цепей на $\langle R_b^2 \rangle$ нивелируется, и в области $\rho \geq 0.55$ средние размеры основных цепей практически перестают зависеть от N_s , а величина $\langle R_b^2 \rangle$ определяется только общей плотностью монослоя (рис. 7а).

Был проведен дополнительный компьютерный эксперимент по расчету размеров одиночной двумерной линейной цепи с $N = 60$ без боковых привесков, а также ансамбля из 9 линейных цепей с $N = 60$ при $\rho = 0.15$, что соответствует $\rho \sim 0.55$ для системы привитых сополимеров. Результаты показали, что средние размеры как одиночной цепи, так и ансамбля оказываются близкими к соответствующей величине $\langle R_b^2 \rangle$, наблюдаемой для монослоя гребнеобразных сополимеров при высокой степени сжатия (при $\rho \geq 0.55$). Таким образом, в области $\rho \geq 0.55$ основные цепи гребнеобразного сополимера ведут себя как линейные двумерные макромолекулы. Интересно отметить, что в той же области плотностей ($\rho = 0.52\text{--}0.56$) находятся минимумы кривых на рис. 4а, соответствующие наименьшим (в условиях выполненного расчета) размерам боковых цепей. Кроме того, сравнение зависимостей $\langle R_s^2 \rangle$ от ρ на рис. 5б и 7б, построенных для случая $\varepsilon = 0$, показало, что при поверхностной плотности $\rho = 0.15\text{--}0.25$, начинается увеличение $\langle R_s^2 \rangle$, т.е. вытягивание боковых цепей в объемную fazу.

Таким образом, можно заключить, что существует определенная критическая плотность монослоя ρ^* , выше которой боковые цепи начинают вытягиваться вдоль нормали к поверхности, а основные цепи ведут себя как линейные макромолекулы, вне зависимости от того, какова длина привитых боковых цепей.

Следует отметить, что в экспериментальной работе [22] было обнаружено увеличение объемной доли воздуха, входящего в монослой на поверхности, при сжатии ячейки с адсорбированными макромолекулами. Как предполагают авторы

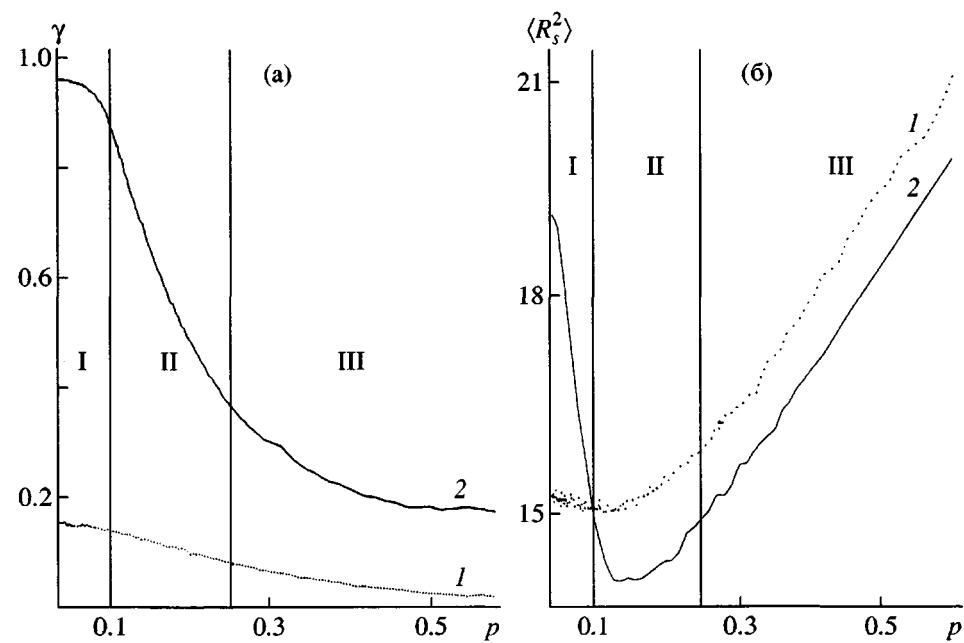


Рис. 9. Зависимость степени адсорбции боковых цепей γ (а) и средних размеров боковой цепи $\langle R_s^2 \rangle$ (б) от параметра сжатия p . Данные получены для $N_s = 8$ при $\epsilon = -4 kT$ (1) и 0 (2).

[22], это происходит из-за изгиба участков основных цепей в плоскости поверхности раздела фаз.

На рис. 9 показаны зависимости $\langle R_s^2 \rangle$ и степень адсорбции γ боковых цепей от параметра сжатия p при $N_s = 8$. Кривые на рис. 9 соответствуют значениям $\epsilon = 0$ и $-4 kT$. При $\epsilon = 0$ начальная степень адсорбции γ невелика ($\gamma = 0.15$) (рис. 9а), а значит, средние размеры боковых цепей близки к трехмерным (рис. 9б). С повышением плотности системы степень адсорбции падает практически до нуля, а средние размеры быстро возрастают. В случае $\epsilon = -4 kT$ наблюдается несколько иная зависимость. Первоначально почти полностью адсорбированные боковые цепи ($\gamma = 0.95$), имеющие "двумерные" размеры (область I на рис. 9), при значении параметра сжатия $p \geq 0.1$ начинают интенсивно десорбироваться (рис. 9а). Этому же значению плотности соответствует точка пересечения кривых на рис. 9б. Такое совпадение значений позволяет сделать следующий вывод. Когда размеры адсорбированных на поверхности боковых цепей становятся сравнимы с трехмерными размерами десорбированных цепей той же длины, начинается их отрыв от поверхности и уход в объемную fazу растворителя. В области II, соот-

ветствующей интенсивной десорбции (рис. 9), средние размеры $\langle R_s^2 \rangle$ дополнительно падают из-за увеличения доли десорбированных (трехмерных) звеньев и дальнейшего сжатия боковых цепей, все еще находящихся на поверхности (рис. 9б). В области III десорбция заметно снижается, и кривая выходит на насыщение (рис. 9а). Этот процесс сопровождается симметричным ходом кривых, показанных на рис. 9б. Такое поведение характерно для всех рассмотренных значений N_s .

На рис. 10 показаны приведенные степени адсорбции γ^* для $N_s = 4, 8$ и 16 . Величина γ^* определялась как отношение степени адсорбции при данной плотности ρ к ее исходной величине γ_0 , соответствующей $\rho = 0.01$. В случае $\epsilon = 0$ начальная степень адсорбции γ_0 обратно пропорциональна N_s , т.е. чем больше N_s , тем меньше γ_0 (рис. 10а, вставка). При наличии адсорбции величины γ_0 являются фактически равными для всех N_s (рис. 10а, вставка), однако при $\rho \geq 0.45$ значения γ и γ^* начинают сильно зависеть от N_s . Начало интенсивной десорбции звеньев боковых цепей с поверхности также лежит в области значения поверхностной плотности 0.45. Обсуждение рис. 9 и 10 позволяет сделать вывод о существовании критической по-

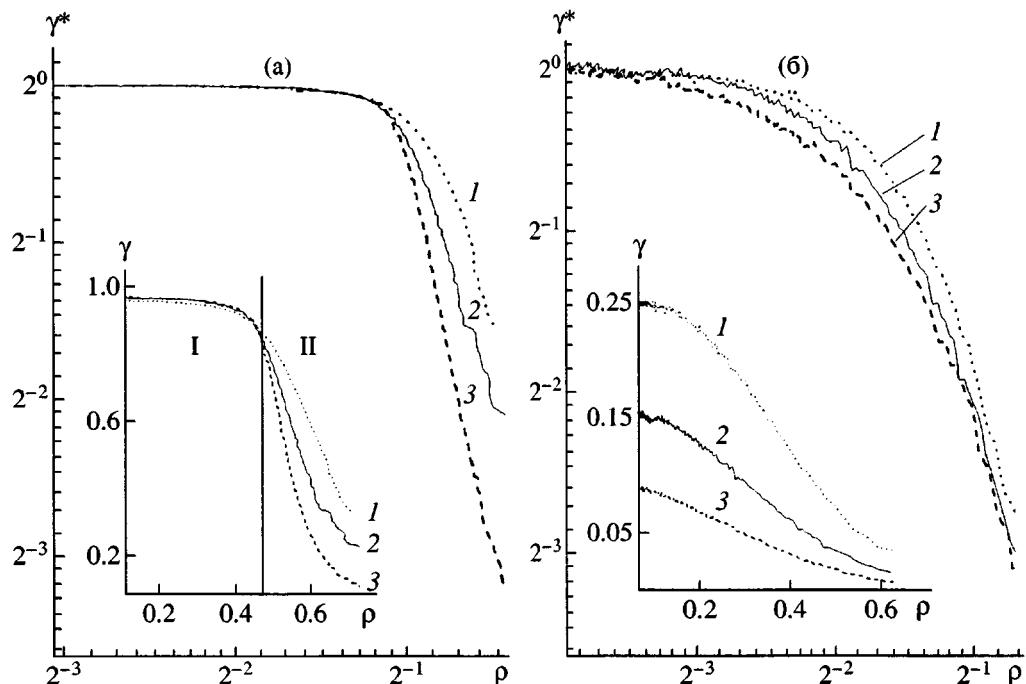


Рис. 10. Зависимость степени адсорбции боковых цепей γ (на вставке) и приведенной величины γ^* от плотности в адсорбционном слое ρ при $\epsilon = -4 kT$ (а) и 0 (б). $N_s = 4$ (1), 8 (2) и 16 (3). Графики построены в логарифмических координатах.

верхностной плотности ρ^* , при которой размеры адсорбированных на поверхности боковых цепей приближаются к размерам привитых цепей той же длины, погруженных в объем растворителя, и начинается десорбция боковых цепей с поверхности.

Возвращаясь к сказанному выше, дополним рис. 5а комментариями относительно условного разделения на области. В области $0.1 \leq \rho \leq 0.45$ наблюдается сжатие боковых цепей до "псевдо-трехмерных" размеров при отсутствии десорбции боковых цепей с поверхности раздела фаз. В области $0.45 \leq \rho \leq 0.55$ происходит интенсивная десорбция боковых цепей в среду растворителя, при этом размеры боковых цепей изменяются незначительно. В области $0.55 \leq \rho \leq 0.74$ десорбция боковых цепей сопровождается резким возрастанием их размеров, а также проявлением линейного поведения основных цепей на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных расчетов показывают, что при латеральном сжатии монослоя можно выделить три фазы, характеризующие процесс десорбции боковых цепей.

При малых степенях сжатия монослоя (фаза I) десорбция боковых цепей практически отсутствует, размеры основных и боковых цепей сильно уменьшаются. Этот режим контролируется главным образом стерическими факторами, а потенциальная энергия системы при этом остается почти неизменной. При достижении критической поверхностной плотности ρ^* начинается резкая десорбция боковых цепей с поверхности, причем резкость процесса возрастает с увеличением N_s . Режим II реализуется в узком интервале плотностей и контролируется как стерическими, так и энергетическими факторами. Характерной особенностью такого промежуточного режима является то, что в системе одновременно присутствуют как "двумерные" (связанные с поверхностью) боковые цепи, так и "трехмерные" (вытесненные с поверхности) цепи. Однако плотность боковых цепей в объеме в данном случае сравнительно невелика. Поэтому стерические ограничения проявляются в основном для связанных с поверхностью цепей. В этом режиме основные цепи, остающиеся на поверхности, сжимаются и при достижении критической поверхностной плотности ρ^* приобретают размеры, присущие двумерным линейным цепям (без боковых привесков) с

тем же числом звеньев. Третья, заключительная, фаза характеризуется вытягиванием боковых цепей вдоль нормали к поверхности, что обусловлено их перекрыванием в слое, примыкающем к поверхности. Доминирующую роль играют здесь стерические эффекты. Переходы между фазами I, II и III фактически можно рассматривать как последовательные переходы боковых цепей из двумерного ($2d$) в трехмерное ($3d$) и одномерное ($1d$) состояния: $2d \longrightarrow 3d \longrightarrow 1d$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stayton P.S., Shimoboji T., Long C., Chilkoti A., Chen G., Harris J.M., Hoffman A.S. // Nature. 1995. V. 378. № 6526. P. 472.
2. Mao C., Sun W., Shen Z., Seeman N. // Nature. 1999. V. 379. № 6715. P.144.
3. Montemagno C., Bachand G., Stelick S., Bachand M. // Nanotechnology. 1999. V. 10. № 3. P. 225.
4. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 5201.
5. Cao Y., Smith P. // Polymer. 1993. V. 34. № 15. P. 3139.
6. Ruokolainen J., Trokkeli M., Serimaa R., Vahvaselka S., Saariaho M., Brinck G. ten // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6621.
7. Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
8. Beers K.L., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Moller M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 27. P. 9413.
9. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Ahn C.-H., Percec V. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. № 7. P. 359.
10. Khokhlov A.R. // Polymer. 1982. V. 19. № 6. P. 1387.
11. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хокхлов А.Р., Юрлова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
12. Fredrickson G.H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2825.
13. Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., Brinck G. ten. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 3. P. 1180.
14. Williams D.R.M. // J. Phys. II France. 1993. V. 3. № 8. P. 1313.
15. Rouault Y., Borisov O.V. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2605.
16. Wintermantel M., Fischer K., Gerle M., Ries R., Schmidt M., Kajiwara K., Urakawa H., Wataoka I. // Angew. Chem. 1995. B. 107. № 15. S. 1606.
17. Gerle M., Fischer K., Roos S., Muller A.H.E., Schmidt M., Sheiko S.S., Prokhorova S., Moller M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 8. P. 2629.
18. Dziezok P., Sheiko S.S., Fischer K., Schmidt M., Moller M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. № 28. P. 2812.
19. Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Borisov O., Schmidt U., Gerle M., Schmidt M., Moller M. // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 6. № 2. P. 109.
20. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Reineker P., Shirvanyanz D., Starovoitova N.Yu. // Eur. Phys. J. E. 2000. V. 1. № 1. P. 99.
21. Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Reineker P. // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 4. № 1. P.93.
22. Miller A.F., Richards R.W., Webster J.R.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P.7618.
23. Shirvanyanz D.G., Pavlov A.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 24. P.11069.
24. Khalatur P.G., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
25. Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2819.
26. Colvin M.E., Ladd A.J.C., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 2. P. 381.
27. Koelmann J.M.V. A. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 18. P. 1915.
28. Alexander S. // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. P. 977.
29. de Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 1069.
30. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
31. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2610.
32. Скворцов А.М., Павловичков О.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прянищин В.А. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
33. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 853.

Computer Simulation of Comblike Copolymers at the Interface**N. Yu. Starovoitova*, D. G. Shirvanyants**, and P. G. Khalatur*****Tver State University,
Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia****Universität Ulm, 89069 Ulm, Germany*

Abstract—A monolayer of comblike copolymers at the interface was studied by computer simulation. Macromolecules with a high grafting density of side chains (molecular “brushes”) placed in a Langmuir trough were considered. Upon lateral contraction of the monolayer, side chains first decreased to a size typical of single chains of the same length in solution and then began to desorb from the surface. With a further increase in the surface concentration of macromolecules, the side chains stretched into the subphase to form an oriented monolayer (“Langmuir fencing”). As the side-chain length increases, desorption becomes stronger; however, the complete desorption of side chains is never attained for steric reasons. The results of computer simulation are consistent with the available experimental data.