

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

Кафедра физики полимеров и кристаллов

А.М. Румянцев, Е.Ю. Крамаренко

**КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ПРИВИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
ЦЕПЕЙ**

Москва - 2014 г.

Румянцев А.М., Крамаренко Е.Ю. Конформационное поведение привитых полиэлектролитных цепей. М.: Физический факультет МГУ, 2014. - 30 с.

Учебное пособие

Румянцев Артем Михайлович, Крамаренко Елена Юльевна
Конформационное поведение привитых полиэлектролитных
цепей

рекомендовано кафедрой физики полимеров и кристаллов в
качестве пособия для студентов, проходящих обучение в области
физики полимеров

Лицензия ЛР № 021293 от 18.06.98

Подписано в печать 18.02.2014

Тираж 50 экз., Заказ № 1

Физический факультет МГУ

Москва, 119992, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова

Отпечатано в отделе оперативной печати физического факультета МГУ

©Румянцев А.М., Крамаренко Е.Ю., 2014 г.

©Физический факультет МГУ, 2014 г.

1 Введение

Привитые полимерные слои (так называемые полимерные щетки) вызывают большой интерес и активно исследуются на протяжении последних двух десятилетий. Интерес к ним вызван как фундаментальной важностью и многообразием свойств привитых цепей, так и широкими возможностями практического применения. Модификация поверхности твердых частиц за счет прививки к ней полимерных цепей обеспечивает важный механизм регулирования фазового поведения и реологических свойств коллоидных систем, привитые полимерные слои могут придавать поверхности способность к самоочищению или несмачиванию, антистатические и бактерицидные свойства, высокую восприимчивость к изменениям условий окружающей среды, таких как температура, световое излучение или состав растворителя.

Особое внимание уделяется привитым слоям полиэлектролитов. Полиэлектролитами называются макромолекулы, содержащие ионогенные звенья. В результате диссоциации этих групп в полярных средах на полимерных цепях появляются заряды, а в раствор высвобождаются низкомолекулярные противоионы [1]. К полиэлектролитам относится целый ряд синтетических полимеров, широко применяемых в промышленности. Благодаря растворимости в водных средах, полиэлектролитные системы обеспечивают экологически чистые технологии, которые находят приложение в медицине, пищевой промышленности, производстве косметики, различных покрытий и т.д. В случае модификации поверхности за счет прививки полиэлектролитных цепей появ-

ляется дополнительная возможность регулирования их свойств путем изменения ионной силы раствора или рН среды. Обычно полиэлектролитные системы демонстрируют значительно более ярко выраженный отклик на внешние воздействия, чем нейтральные аналоги.

За счет наличия в полиэлектролитных системах дальнедействующих кулоновских взаимодействий конформации заряженных макромолекул как в растворе, так и вблизи поверхностей сильно отличаются от конформаций нейтральных полимеров. В настоящем пособии рассматривается конформационное поведение полиэлектролитов, привитых к плоской поверхности. В качестве первого шага в следующем разделе решена задача о распределении низкомолекулярных ионов вблизи заряженной плоскости [2, 3, 4]. Далее, рассмотрены режимы поведения одиночного заряженного полииона вблизи одноименно и противоположно заряженных плоскостей в зависимости от степени заряженности поверхности [5]. В последнем разделе изучается структура заряженных привитых слоев макромолекул [6, 7, 8].

2 Распределение ионов вблизи заряженной плоскости

Рассмотрим поведение ионов в растворе вблизи отрицательно заряженной плоскости (см. рис. 1), имеющей поверхностную плотность заряда $-\sigma$, где e – модуль заряда электрона. Будем полагать, что все взаимодействия ионов между собой и с плоскостью – кулоновские. Ионы считаются точечными

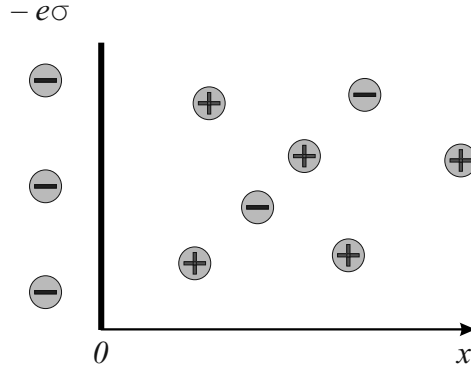


Рис. 1: Заряженная плоскость и облако ионов.

единичными зарядами, и диэлектрическая проницаемость ϵ растворителя постоянна внутри всего рассматриваемого слоя. В растворе помимо положительно заряженных противоионов плоскости присутствует также моновалентная соль, ее концентрация вдали от плоскости равна n_0 . Положительные ионы соли химически идентичны противоионам поверхности. Введем $n_+(x)$ и $n_-(x)$ – концентрации ионов в растворе на расстоянии x от заряженной поверхности. Запишем уравнение Пуассона для электростатического потенциала $\psi(x)$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} [n_+(x) - n_-(x)]. \quad (1)$$

Для концентрации ионов вблизи заряженной плоскости справедливо распределение Больцмана:

$$n_+(x) = n_0^+ e^{-\frac{e\psi(x)}{kT}}; \quad (2)$$

$$n_-(x) = n_0^- e^{\frac{e\psi(x)}{kT}}, \quad (3)$$

где n_0^+ и n_0^- – нормировочные постоянные, зависящие от полного числа ионов каждого типа в системе.

Поскольку заряженная плоскость не оказывает влияния на ионы раствора на бесконечном удалении от нее, то

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad (4)$$

$$n_+(x)|_{x \rightarrow \infty} = n_-(x)|_{x \rightarrow \infty} = n_0. \quad (5)$$

Получим еще одно граничное условие задачи исходя из электронейтральности системы в целом. Действительно, суммарный заряд всех ионов в растворе равен заряду плоскости:

$$-e\sigma + \int_0^\infty e(n_+(x) - n_-(x))dx = 0. \quad (6)$$

Подставляя (1) в подынтегральное выражение, имеем:

$$-e\sigma - \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^\infty \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = 0. \quad (7)$$

Интегрируя, с учетом (4) получаем

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = \frac{4\pi\sigma e}{\epsilon}. \quad (8)$$

Данное граничное условие можно было получить, решая задачу о нахождении поля внутри конденсатора, одной из обкладок которого является плоскость, а другой – внешний раствор.

Теперь перейдем к непосредственному решению уравнения Пуассона-Больцмана (1), (2), (3) с граничными условиями (4), (5), (8). Для этого умножим (1) на $d\psi/dx$ и подставим в его левую часть (2), (3):

$$\frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \left[n_0^+ e^{-\frac{e\psi(x)}{kT}} - n_0^- e^{\frac{e\psi(x)}{kT}} \right] \frac{d\psi}{dx}. \quad (9)$$

Рассмотрим два предельных случая.

2.1 Бессолевой раствор

В растворе присутствуют только собственные положительно заряженные противоионы плоскости, а на бесконечном удалении от плоскости концентрация ионов равно нулю:

$$n_-(x) = n_0^- = 0; \quad (10)$$

$$n_+(x)|_{x \rightarrow \infty} = n_-(x)|_{x \rightarrow \infty} = n_0 = 0. \quad (11)$$

Из (11) и $n_0^+ \neq 0$ следует $\psi(x)|_{x \rightarrow \infty} = +\infty$. Значит, противоионы должны удерживаться в слое конечной толщины вблизи плоскости. Интегрирование (9) с учетом (10) дает

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} n_0^+ e^{-\frac{e\psi(x)}{kT}}. \quad (12)$$

Получившееся дифференциальное уравнение решается разделением переменных:

$$d\psi \cdot e^{\frac{e\psi(x)}{2kT}} = dx \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{\epsilon} n_0^+}. \quad (13)$$

Обозначая $\psi(x=0) = \psi_0$ и повторно интегрируя, имеем:

$$x = \sqrt{\frac{kT\epsilon}{2\pi e^2 n_0^+}} \left(e^{\frac{e\psi(x)}{2kT}} - e^{\frac{e\psi_0}{2kT}} \right). \quad (14)$$

Исключение из (14) ψ_0 позволит получить зависимость потенциала от координаты. Для этого в уравнение (12) подставим $x = 0$. С учетом (8) получаем:

$$\frac{16\pi^2 \sigma^2 e^2}{\epsilon^2} = \frac{8\pi kT}{\epsilon} n_0^+ e^{-\frac{e\psi_0}{kT}}. \quad (15)$$

После замены ψ_0 с помощью (15) соотношение (14) принимает вид:

$$x = \sqrt{\frac{1}{2\pi l_B n_0^+}} \left(e^{\frac{e\psi(x)}{2kT}} - \sqrt{\frac{n_0^+}{2\pi l_B \sigma^2}} \right). \quad (16)$$

Величина $l_B = e^2/\epsilon kT$ называется длиной Бьеррума. Энергия электростатического взаимодействия двух единичных зарядов, находящихся на расстоянии l_B , равна характерной энергии их теплового движения $k_B T$. Воспользовавшись связью поля и потенциала $E(x) = -d\psi(x)/dx$ и выразив $\psi(x)$ из (12), получим:

$$x + \frac{1}{2\pi l_B \sigma} = \frac{2kT}{eE(x)}. \quad (17)$$

Знак в правой части (17) выбран таким, чтобы поле убывало по мере роста x . Обозначим

$$\lambda = \frac{1}{2\pi l_B \sigma}. \quad (18)$$

Величина λ называется длиной Гуи-Чепмена (Gouy-Chapman length). Эта длина является характерным расстоянием, на котором удерживаются противоионы вблизи заряженной плоскости. Действительно, электрическое поле и концентрация противоионов в растворе будут убывать по следующим законам:

$$E(x) = -\frac{2kT}{e} \cdot \frac{1}{x + \lambda}; \quad (19)$$

$$n_+(x) = \frac{1}{2\pi l_B} \cdot \frac{1}{(x + \lambda)^2}. \quad (20)$$

При $x \ll \lambda$ концентрация противоионов по мере удаления от плоскости остается практически постоянной, в то время как при

$x \gg \lambda$ быстро убывает с ростом x . Половина всех противоионов удерживается в приповерхностном слое толщины λ .

Итак, противоионы удерживаются на конечном расстоянии от плоскости. Этот результат можно пояснить и на качественном уровне. При удалении от заряженной плоскости проигрыш противоиона в электростатической энергии $\sim r$, в то время как выигрыш в трансляционной энтропии лишь $\sim \ln r$. Так как линейная функция является более быстрорастущей, чем логарифмическая, противоионы всегда конденсируются вблизи плоскости. Если рассмотреть случай распределения противоионов вблизи равномерно заряженной проволоки, то и энтропия, и потенциал растут по одному закону $\sim \ln r$. Поэтому противоионы будут уходить на бесконечное расстояние лишь до приобретения проволокой определенной линейной плотности заряда $\gamma = e/l_B$ (конденсация Онзагера-Маннинга [1]). Рассмотрим, наконец, случай заряженного шара. Потенциал шара даже на бесконечном удалении от него является конечной величиной ($\sim -1/r$), в то время как трансляционная энтропия имеет прежний вид $\sim \ln r$ и для случая бесконечно разбавленного раствора возрастает неограниченно. Следовательно, все противоионы будут уходить от шара на бесконечность.

2.2 Солевой раствор

Концентрация соли на удалении задается формулой (5), причем $n_0 \neq 0$. Поэтому

$$\psi|_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad (21)$$

$$n_0^+ = n_0^- = n_0. \quad (22)$$

Интегрируя (9), имеем

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 \Big|_{\infty}^x = \frac{8\pi kT}{\epsilon} n_0 \left[e^{-\frac{e\psi(x)}{kT}} + e^{\frac{e\psi(x)}{kT}} \right] \Big|_{\infty}^x. \quad (23)$$

Преобразуя (23) учетом (4), получаем

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \sqrt{\frac{32\pi kT n_0}{\epsilon}} \sinh\left(\frac{e\psi(x)}{kT}\right). \quad (24)$$

Решая полученное дифференциальное уравнение, имеем:

$$\psi = \frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{1 + \gamma e^{-x/r_D}}{1 - \gamma e^{-x/r_D}} \right]. \quad (25)$$

В выражении (25) параметры $\gamma = \tanh \frac{e\psi_0}{4kT}$ и радиус экранировки Дебая $r_D = \sqrt{8\pi e^2 n_0 / \epsilon kT}$. Для $\gamma \ll 1$ получим

$$\psi \simeq \frac{4kT}{e} \gamma e^{-x/r_D} \simeq \psi_0 e^{-x/r_D}. \quad (26)$$

Таким образом, в случае наличия соли потенциал поверхности экранируется на расстоянии порядка радиуса Дебая r_D . Если раствор бессолевой, то в системе появляется новый характерный масштаб – длина Гуи-Чепмена λ .

3 Конформация полиэлектролитных цепей, привитых к заряженной поверхности

Сначала будет обсуждаться случай редкой прививки полиионов, когда существенно лишь взаимодействие полииона с плоскос-

тью, а взаимодействием между соседними полиионами можно пренебречь. Конформационное поведение одиночного полииона вблизи заряженной поверхности было теоретически проанализировано в работе [5].

3.1 Конформация полиэлектролитной цепи в растворе

Начнем рассмотрение вопроса с простейшего случая одиночной заряженной полимерной цепи, находящейся в растворе. Цепь будет описываться в рамках стандартной „бусиновой“ модели [1], параметрами которой являются среднеквадратичное расстояние между соседними звеньями (бусинками) a и их число в цепи N . Обозначим через f долю заряженных звеньев в макромолекуле, тогда полный заряд цепи $Q = eNf$. Здесь и далее мы полагаем, что раствор является предельно разбавленным, и все противионы цепи уходят на большие расстояния от полииона по энтропийным причинам. Сила взаимодействия одноименных зарядов на полиионе

$$f_{el-st} \sim \frac{Q^2}{\epsilon R^2} \quad (27)$$

приводит к ее растяжению. Равновесное значение $R_{||}$ определяется балансом электростатических и упругих сил $f_{el} \sim f_{el-st}$. Препятствует растяжению сила упругости цепи, которая оценивается [1] как

$$f_{el} \sim \frac{T}{a} \left(\frac{R}{Na} \right)^{\nu/(1-\nu)}, \quad (28)$$

где показатель $\nu = 3/5$ для хорошего и $\nu = 1/2$ для Θ -растворителя. Таким образом, полиэлектролитная цепь имеет вытянутую конформацию, ее размер в продольном направлении

определяется

$$R_{\parallel} \sim aN (uf^2)^{(1-\nu)/(2-\nu)} \equiv R_0, \quad (29)$$

где безразмерный параметр u равен отношению длины Бьеррума к расстоянию между бусинками, $u = l_B/a$.

Другим методом, позволяющим определить размеры цепи, является рассмотрение макромолекулы как последовательности электростатических блоков (рис. 2). Напомним, что элек-

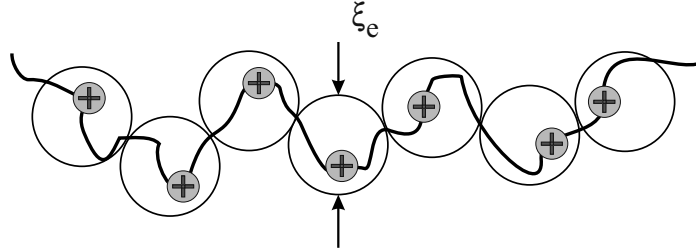


Рис. 2: Полиэлектrolитная цепь как последовательность электростатических блоков.

тростатическим блоком называется фрагмент полимерной цепи, имеющий клубковую конформацию и невозмущенный кулоновскими взаимодействиями [1]. Размер электростатического блока $\xi_e/a \sim (uf^2)^{-\nu/(2-\nu)}$ и число мономерных звеньев в нем $g_e \sim (uf^2)^{-1/(2-\nu)}$ определяются из условия, чтобы электростатическая энергия отталкивания двух соседних по цепи блоков $e^2 g_e^2 / \epsilon \xi_e$ была порядка тепловой энергии kT . Благодаря расталкиванию одноименно заряженных блоков полиэлектролитная цепь принимает вытянутую конформацию с продольным и поперечным размерами

$$R_{\parallel} \sim \frac{N}{g_e} \xi_e; \quad (30)$$

$$R_{\perp} \sim \left(\frac{N}{g_e} \right)^{1/2} \xi_e. \quad (31)$$

Результаты, представленные соотношениями (29) и (30), совпадают.

Заметим, что всюду цепь полагается достаточно длинной, $N \gg g_e$, в противном случае электростатические взаимодействия внутри полимера слабы, и макромолекула имеет невозмущенную клубковую конформацию.

3.2 Одноименно заряженные плоскость и полиион

Начнем со случая одноименно заряженной плоскости и полимерной цепи. Далее всюду будем полагать, что диэлектрические проницаемости растворителя и плоскости близки $|\epsilon_{surf} - \epsilon_{solv}| \ll \epsilon_{solv}$ и индуцированных зарядов на плоскости не возникает.

Если поверхность прививки электронейтральна, то цепь флуктуирует внутри полусферы радиуса $R_{||}$ (рис. 3). Размер цепочки в направлении, перпендикулярном плоскости, совпадает с размером полиэлектролитной цепи в растворе $H_x = H_0 = R_0$. Таков же и размер цепи в латеральном направлении $R_y = R_z = R_0$.

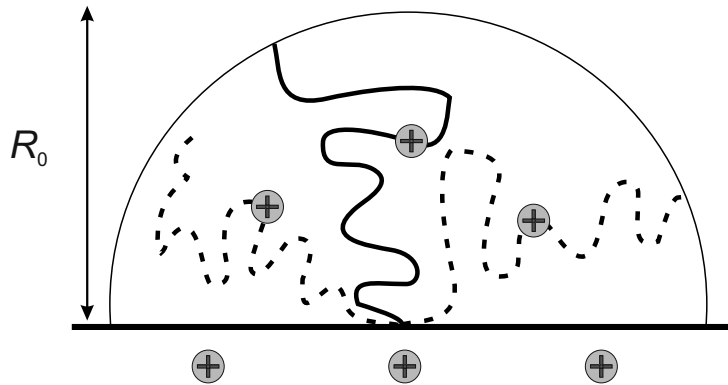


Рис. 3: Цепочка свободно флуктуирует внутри полусферы радиуса R_0 .

Рассмотрим теперь плоскость с ненулевой плотностью заряда

σ на ней. Поведение полииона зависит от соотношения между его невозмущенным размером R_0 и длиной Гуи-Чепмена λ . Если характерная длина конденсации противоионов существенно превышает длину цепи $\lambda \gg R_0$, то полиион взаимодействует с равномерно заряженной незаэкранированной плоскостью. Напротив, если $\lambda \ll R_0$, то заряд плоскости заэкранирован облаком противоионов, и значение электростатического поля E_x определяется соотношением (19). Итак, сила, действующая на полиэлектролитную цепь со стороны заряженной плоскости, определяется

$$f_x = QE_x|_{x=H_x} \sim \begin{cases} Q\sigma e/\epsilon, & \lambda \gg H_x; \\ TQ/eH_x, & \lambda \ll H_x. \end{cases} \quad (32)$$

Режим 1. Ориентация цепи. Будем рассматривать случай, когда сила, действующая на цепь со стороны плоскости, мала по сравнению со внутримолекулярным отталкиванием: $f_x \ll f_{el-st}$. Тогда зарядение плоскости будет вызывать лишь ориентацию полииона в направлении, перпендикулярном плоскости, но не его дополнительную деформацию. В результате хаотического теплового движения цепочка флуктуирует, отклоняясь от перпендикулярного поверхности направления на некоторый угол θ (рис. 4). Величина угла определяется из соотношения

$$f_x H_x (1 - \cos \theta) \simeq kT. \quad (33)$$

Ориентация существенна, когда

$$f_x \geq kT/H_x. \quad (34)$$

Если $\lambda \gg H_x$, то соотношение (34) эквивалентно

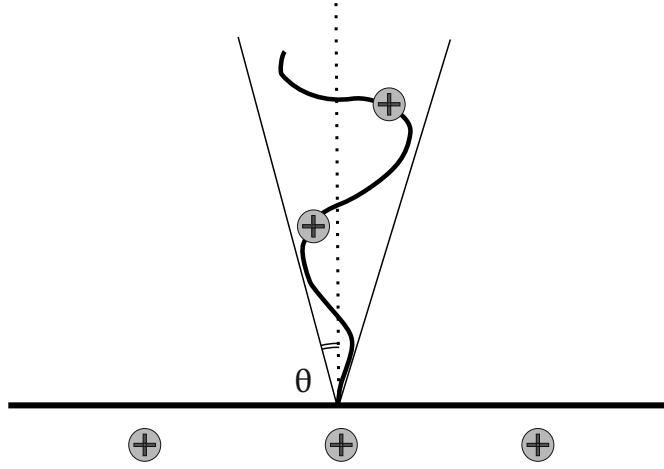


Рис. 4: Цепочка свободно флуктуирует внутри конуса с углом раствора θ .

$$\sigma \geq T\epsilon/QeR_0 \sim N^{-2}. \quad (35)$$

В случае сильной ориентации угол θ мал, $(1 - \cos \theta) \simeq \theta^2/2$ и справедлива оценка:

$$\theta^2 \sim T\epsilon/QeR_0 \sim N^{-2}. \quad (36)$$

При $\theta \rightarrow 0$ размеры цепи

$$H_x = H_0 = R_0 \sim N; \quad (37)$$

$$H_y = H_z \sim N^{1/2}. \quad (38)$$

Режим 2. Растяжение цепи. Дальнейшее заряджение цепи приводит к ее дополнительной деформации. Рост σ приводит к тому, что $f_x \gg f_{el-st}$. Сила, действующая со стороны плоскости на заряженную цепочку, уравновешивается силой упругости макромолекулы:

$$f_x \sim f_{el}. \quad (39)$$

Используя (28) и (32), находим размер цепи:

$$R = H_x \sim aN^{1/\nu} (ufa^2\sigma)^{(1-\nu)/\nu}, \quad \lambda \gg H_x. \quad (40)$$

Здесь безразмерный параметр $u = e^2/\epsilon akT$. Соотношение (40) говорит о том, что до определенного момента рост σ приводит к росту H_x .

Режим 3. Заэкранированная плоскость. Когда размер цепочки достигает масштаба длины Гуи-Чепмена $H_x \sim \lambda$, взаимодействие полииона и плоскости начинает экранироваться противоионами плоскости, и последующее ее заряджение не приводит к дополнительной вытяжке цепочки:

$$R = H_x \sim aNf^{(1-\nu)}, \quad \lambda \ll H_x. \quad (41)$$

Результат (40) и (41) можно получить, пользуясь представлением цепи как последовательности блобов. В данном случае блобом ξ называется фрагмент полимерной цепи, имеющий невозмущенную внешней силой клубковую конформацию. С ростом внешней силы происходит перенормировка блоба (рис. 5), он уменьшается:

$$\xi \sim \frac{T}{f_x} \sim \begin{cases} T\epsilon/Qe\sigma, & \lambda \gg H_x; \\ eH/Q, & \lambda \ll H_x. \end{cases} \quad (42)$$

Число мономеров в блобе

$$g \sim \begin{cases} (T\epsilon/aQe\sigma)^{1/\nu}, & \lambda \gg H_x; \\ (eH/aQ)^{1/\nu}, & \lambda \ll H_x. \end{cases} \quad (43)$$

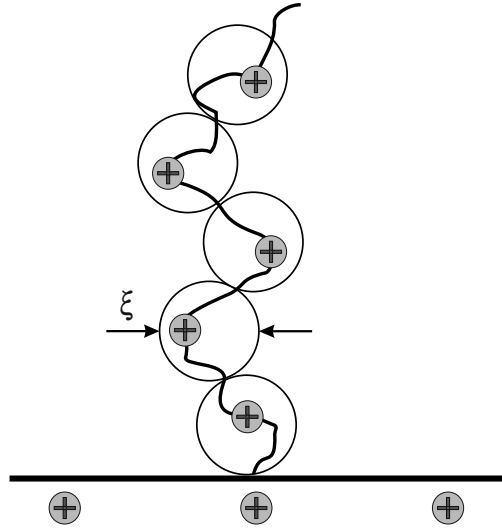


Рис. 5: Уменьшение размера блока ξ приводит к удлинению цепочки.

Тогда длина цепи находится как $R = H_x = N\xi/g$, результат совпадает с (40) и (41). Латеральные размеры цепочки

$$R_y = R_z \sim \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \xi \sim \begin{cases} (T\epsilon/aQe\sigma)^{1/\nu}, & \lambda \gg H_x; \\ (eH/aQ)^{1/\nu}, & \lambda \ll H_x. \end{cases} \quad (44)$$

Зависимость размера макромолекулы от степени заряженности поверхности приведена на рис. 6. В области малых значений σ зарядение поверхности приводит только к ориентации цепи, но не ее деформации (режим 1), размер полииона совпадает с длиной одиночной полиэлектролитной цепи в растворе $H_x = R_0$. Рост поверхностной плотности заряда приводит к растяжению макромолекулы вследствие усиливающегося отталкивания разноименных зарядов на поверхности и на полимере (режим 2). При этом, согласно (40), размер цепи зависит от σ по степенному закону: $H_x \sim \sigma^{(1-\nu)/\nu}$ при $\lambda \gg H_x$. Наконец, еще большее зарядение поверхности приводит к уменьшению длины Гуи-Чепмена, и полиион взаимодействует с плоскостью,

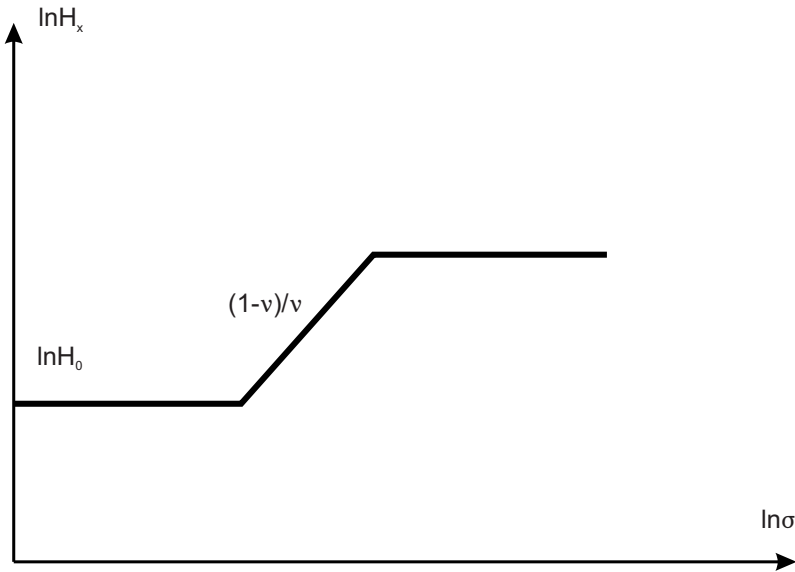


Рис. 6: Зависимость размера полииона H_x от поверхностной плотности заряда σ в случае их одноименной заряженности.

почти полностью заэкранированной облаком своих противоионов (режим 3). Благодаря этому в данном режиме размер цепочки с ростом σ остается постоянным, $H_x = \text{const}(\sigma)$ (см. (41)).

3.3 Разноименно заряженные плоскость и полимерная цепь

Перейдем к случаю разноименной заряженности плоскости и полииона. Сила их взаимодействия по-прежнему определяется выражением (32), меняется лишь ее направление. Если плоскость электронейтральна, то $H_x = R_y = R_z = H_0 = R_0$ (рис. 3).

Режим 1. Ориентация цепи. Слабое зарядение плоскости вызовет ориентацию цепочки (рис. 7). При малых значениях σ длина Гуи-Чепмена велика (см. (18)), поэтому $H_x \ll \lambda$. Аналогично (33), оценим размер цепочки:

$$f_x H_x \sim kT; \quad (45)$$

$$H_x \sim \frac{T\epsilon}{Qe\sigma} \sim \frac{\lambda}{Nf} \sim \frac{a}{uNf} (\sigma a^2)^{-1}. \quad (46)$$

Размеры полииона в латеральном направлении совпадают с размером невозмущенной присутствием поверхности цепочки $R_y = R_z = R_0$.

Режим 2. Адсорбция цепи. Дальнейший рост σ приводит к тому, что цепочка оказывается заключенной в приповерхностный слой толщиной H_x . Размер цепочки определяется балансом между выигрышем в электростатической энергии и проигрышем в конформационной энтропии. Сила, препятствующая деформации цепочки, определяется

$$f_{conf} \sim T \frac{N}{g_e} \frac{\xi_e^2}{H_x^3}. \quad (47)$$

Теперь из баланса сил $f_{conf} \sim f_x$ с учетом (32) находим:

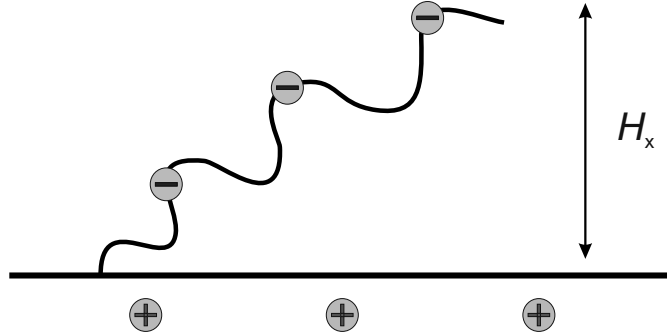


Рис. 7: Цепочка флуктуирует в слое характерной толщины H_x .

$$H_x \sim a(\sigma a^2)^{-1/3} u^{-(1+\nu)/3(2-\nu)} f^{\nu/(2-\nu)}. \quad (48)$$

Размеры цепочки в параллельном плоскости направлении:

$$R_y = R_z \sim \left(\frac{N}{g_e} \right)^{1/2} \xi_e \sim aN^{1/2} (uf^2)^{(1-2\nu)/2(2-\nu)}. \quad (49)$$

Последующее заряджение поверхности ведет к адсорбции цепочки. При этом $H_x = const(N)$ (рис. 8). Цепочка полнос-

тью ложится на плоскость и начинает адсорбироваться, когда $H_x \sim R_y$. Таким образом, адсорбция начинается, когда поверхностная плотность заряда достигает величины:

$$\sigma a^2 \sim N^{-3/2} f^{3(1-\nu)/(\nu-2)} u^{(5-4\nu)/2(\nu-2)}. \quad (50)$$

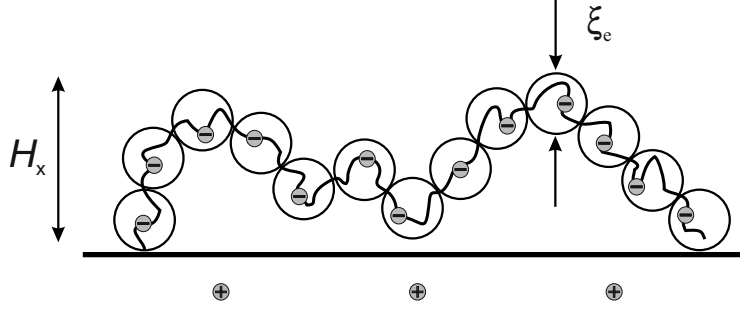


Рис. 8: Адсорбированная цепочка как последовательность электростатических блобов ξ_e .

Режим 3. Перенормировка блобов. Заметим, что размер адсорбированной цепочки $H_x \sim \sigma^{-1/3}$ вне зависимости от качества растворителя. В таком режиме адсорбция идет до тех пор, пока толщина цепочки H_x не сравняется с величиной электростатического блоба ξ_e . Когда поверхностная плотность заряда превышает

$$\sigma a^2 \sim f^{3\nu/(2-\nu)} u^{(2\nu-1)/(2-\nu)}, \quad (51)$$

происходит перенормировка блоба. Размер адсорбционного блоба ξ_{ads} становится меньше размера электростатического ξ_e (рис.9).

Найдем число звеньев в адсорбционном блобе g_{ads} и его размер $\xi_{ads} \sim a g_{ads}^\nu$. Энергия взаимодействия одного блоба с плоскостью

$$W \sim e g_{ads} E_x \xi_{ads} \sim kT. \quad (52)$$

Если $\lambda \gg H_x$, то с учетом (32) получаем

$$H_x \sim \xi_{ads} \sim a(\sigma a^2 f u)^{-\nu/(1+\nu)}. \quad (53)$$

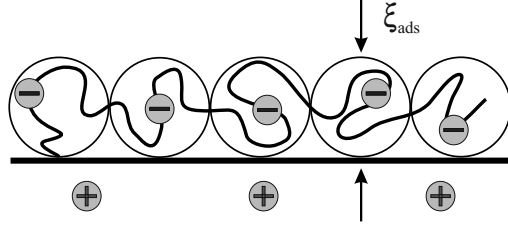


Рис. 9: Толщина адсорбционного слоя $H_x \sim \xi_{ads}$.

Режим 4. Заэкранированная плоскость. Дальнейший рост σ приводит к уменьшению длины Гуи-Чепмена λ . В этом случае адсорбированная цепочка будет взаимодействовать с заэкранированной плоскостью, так как $H_x \sim \xi_{ads} \gg \lambda$. Оценивая размер адсорбционного блока аналогично (50), получаем:

$$H_x \sim \xi_{ads} \sim a f^{-\nu}. \quad (54)$$

Теперь толщина адсорбционного слоя не зависит от заряженности поверхности $\xi_{ads} = const(\sigma)$ и на один блок приходится один заряд

$$g_{ads} \sim f^{-1}. \quad (55)$$

Зависимость размера макромолекулы от степени заряженности поверхности приведена на рис. 10. При малых σ цепь не возмущена присутствием заряженной плоскости, $H_x = R_0$. Рост плотности заряда поверхности приводит сначала к ориентации цепочки, когда $H_x \sim \sigma^{-1}$ (см. (46)). Последующее зарядение приводит к адсорбции полииона. Толщина слоя, в котором он заключен, перестает зависеть от его длины N . В режиме адсорбции толщина адсорбционного слоя определяется формулами (48) и (53), т.е. сначала $H_x \sim \sigma^{-1/3}$, а затем $H_x \sim \sigma^{-\nu/(1-\nu)}$. При больших значениях поверхностной плотности заряда длина Гуи-Чепмена становится мала, поэтому толщина адсорбционного слоя перестает зависеть

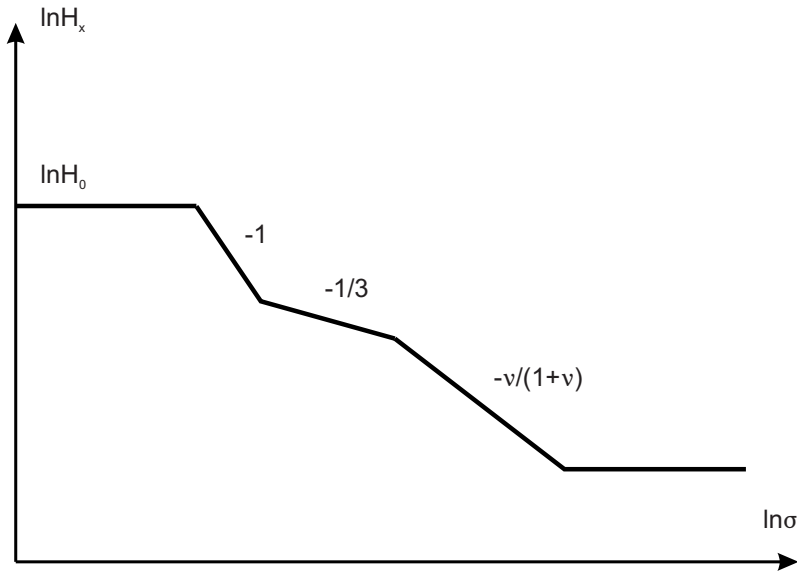


Рис. 10: Зависимость размера полииона H_x от поверхностной плотности заряда σ в случае их разноименной заряженности.

от σ и определяется соотношением (54), а каждый адсорбционный блок содержит в себе один заряд.

4 Заряженные привитые полимерные слои

Перейдем к рассмотрению структуры плотных привитых полиэлектролитных слоев [7] (рис. 11). Будем полагать саму поверхность прививки электронейтральной. Пусть S – площадь, приходящаяся на одну привитую макромолекулу, тогда характерное расстояние между точками прививки составляет \sqrt{S} . Полионами создается поверхностная плотность заряда

$$\sigma = \frac{Q}{S} = \frac{eNf}{S}. \quad (56)$$

Противоионы будут удерживаться от плоскости на характерном расстоянии, равном длине Гуи-Чепмена:

$$\lambda \sim \frac{1}{l_B \sigma} \sim \frac{S}{l_B N f}. \quad (57)$$

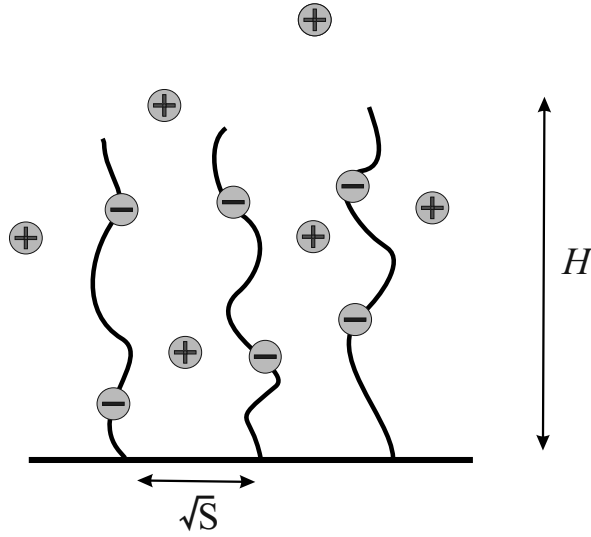


Рис. 11: Заряженная полимерная щетка.

Равновесную толщину привитого слоя обозначим как H , $H \sim R_0$. Соотношение между величинами H и λ будет определять режим, в котором находится щетка. Если $H \gg \lambda$, то противоионы удерживаются внутри привитого слоя, т.е. щетка электронейтральна. В случае $H \ll \lambda$ щетка обладает нескомпенсированным зарядом, и противоионы находятся вне полимерного слоя. Отметим, что мы рассматриваем полиэлектролиты с фиксированной зарядностью (quenched charge) и не учитываем возможную конденсацию противоионов на полиион.

4.1 Заряженная щетка ($H \ll \lambda$)

Заряженные цепи в щетке действуют на выделенную цепь с силой

$$f_x \sim QE_x \sim eNf \frac{\sigma}{\epsilon} \sim \frac{(eNf)^2}{\epsilon S}. \quad (58)$$

Величина силы, с которой цепочка действует сама на себя, равна

$$f_{el-st} \sim \frac{Q^2}{\epsilon R_0^2} \sim \frac{(eNf)^2}{\epsilon R_0^2}. \quad (59)$$

Соотношение величин f_x и f_{el-st} зависит от соотношения S и R_0^2 .

Редкая щетка. Рассмотрим сначала случай, когда $S > R_0^2$. Тогда $f_{el-st} > f_x$, т.е. внутримолекулярная сила доминирует, а сила f_x оказывает на цепочку только ориентирующее воздействие. Толщина слоя

$$H \sim R_0 \sim aN(uf^2)^{1/3}. \quad (60)$$

Оценим угол отклонения полииона от вертикали:

$$f_x R_0 (1 - \cos \theta) \sim kT. \quad (61)$$

Ориентация цепочки существенна, когда

$$f_x R_0 > kT \Leftrightarrow \left(\frac{Q}{e}\right)^2 > \frac{S}{l_B R_0}. \quad (62)$$

В случае сильной ориентации угол отклонения цепочки от вертикали θ мал, и может быть оценен как

$$\theta \sim \frac{e}{Q} \left(\frac{S}{l_B R_0}\right)^{1/2}. \quad (63)$$

Проанализируем результат с помощью представления макромолекулы как последовательности блоков. Число блоков в цепочке

$$N_b \sim \frac{N}{g_e} \sim N(uf^2)^{1/3}. \quad (64)$$

Тогда результат (63) может быть представлен в виде

$$\theta \sim \frac{1}{N_b^{1/2}} \left(\frac{S}{R_0^2}\right)^{1/2}. \quad (65)$$

Благодаря взаимодействию с соседними полиионами цепочка блоков вытянута в перпендикулярном плоскости направлении, т.е. $H \sim N_b$. В латеральном направлении конформация цепочки

блобов является траекторией случайного блуждания $R_{\parallel} \sim N_b^{1/2}$. Отсюда получаем оценку для угла θ , согласующуюся с (65):

$$\theta \sim \frac{R_{\parallel}}{H} \sim \frac{1}{N_b^{1/2}}. \quad (66)$$

Плотная щетка. Теперь рассмотрим плотный слой, когда $S < R_0^2$. В этом случае сила, действующая на полиион со стороны слоя, доминирует: $f_{el-st} < f_x$. Будем рассматривать, например, случай Θ -растворителя. Размер цепочки находится из баланса сил

$$f_x \sim f_{el} \Leftrightarrow eNf \frac{\sigma}{\epsilon} \sim kT \frac{H}{Na^2}. \quad (67)$$

Из (67) получаем

$$H \sim aN^3 u f^2 \frac{a^2}{S}. \quad (68)$$

Данный режим поведения полиэлектролитной щетки называется режимом Пинкуса (Pincus). В этом режиме полиионы и свободные притивоионы, покинувшие щетку, представляют собой противоположные обкладки заряженного конденсатора.

Характерная для режима Пинкуса зависимость $H \sim N^3$ может быть получена также в рамках концепции блобов. Размер блоба

$$\xi_{pin} \sim \frac{kT}{f_x} \sim \frac{kT\epsilon S}{(eNf)^2}. \quad (69)$$

Для длины вытянутой цепочки блобов получаем результат, совпадающий с (68):

$$H \sim \frac{N}{g_{pin}} \xi_{pin} \sim aN^3 u f^2 \frac{a^2}{S}. \quad (70)$$

В латеральном направлении $R_{\parallel} \sim N_b^{1/2}$, а число блобов $N_b = N/g_{pin}$, откуда $R_{\parallel} \sim N^{1/2}$. Рост доли f заряженных групп на полиионе приводит к росту σ и уменьшению длины Гуи-Чепмена λ . Противоионы начинают удерживаться внутри полимерного слоя, щетка становится электронейтральной, $H \ll \lambda$.

4.2 Электронейтральная щетка ($H \ll \lambda$)

Концентрация противоионов в щетке и радиус дебаевской экранировки внутри нее определяются соотношениями

$$n = \frac{Nf}{SH}; \quad (71)$$

$$r_D = \left(\frac{SH}{l_B N f} \right)^{1/2}. \quad (72)$$

Противоионы могут выходить из щетки на расстояние порядка r_D . С учетом (57) соотношение между тремя характерными масштабами в системе выглядит как

$$\lambda \ll r_D \ll H. \quad (73)$$

Следовательно, действительно незначительная доля противоионов покидает щетку. Такой режим называется режимом осмотической щетки. Длина цепей определяется балансом силы осмотического давления f_{osm} противоионов

$$f_{osm} \sim nkTS \sim kT \frac{Nf}{H} \quad (74)$$

и силы упругости полимерной цепи f_{el} (см. (67)). Толщина слоя в режиме осмотической щетки

$$H \sim aNf^{1/2}. \quad (75)$$

Воспользуемся вновь представлением полииона как последовательности осмотических блобов, размер каждого из которых равен

$$\xi_{osm} \sim \frac{kT}{f_{osm}} \sim kT \frac{\xi_{osm}}{fg_{osm}}. \quad (76)$$

С другой стороны, для Θ -растворителя размер блоба ξ_{osm} и число звеньев g_{osm} в нем связаны соотношением

$$\xi_{osm} \sim ag_{osm}^{1/2}. \quad (77)$$

Следовательно, размер блоба

$$\xi_{osm} \sim \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (78)$$

Число звеньев в блобе таково, что каждый блоб обладает единичным зарядом

$$g_{osm} \sim \frac{1}{f}. \quad (79)$$

Толщина слоя, полученная в рамках данного подхода, совпадает с (75):

$$H \sim \xi_{osm} \frac{N}{g_{osm}} \sim aNf^{1/2}. \quad (80)$$

Из соотношения (78) понятно, что дальнейшее заряджение макромолекулы приводит к уменьшению размера осмотического блоба. Когда размеры осмотического ξ_{osm} и электростатического ξ_e блоба сравниваются, щетка переходит в режим квазинейтральной. Для нейтральной системы справедливо

$$\xi \sim \sqrt{S}. \quad (81)$$

Чтобы найти значения параметров, при которых щетка переходит из режима Пинкуса и осмотического режима в квазинейтральный режим, сравним размеры блобов ξ_{pin} и ξ_{osm} , полученные в (69) и (78) соответственно, со значением ξ , определяемым (81). Итак, границы между режимом Пинкуса и осмотическим режимом с одной стороны и квазинейтральным с другой определяются следующими соотношениями:

$$f \sim \begin{cases} S^{1/4}/N(au)^{1/2}, & \text{pin;} \\ a^2/S, & \text{osm.} \end{cases} \quad (82)$$

Толщина привитого слоя в квазинейтральном режиме определяется аналогично (70) и равна

$$H \sim aN\sqrt{\frac{a^2}{S}}. \quad (83)$$

Толщина квазинейтральной щетки не зависит от доли заряженных групп в цепи $H = \text{const}(f)$.

Все полученные для заряженной щетки результаты объединены и представлены ниже на диаграмме состояний (рис. 12).

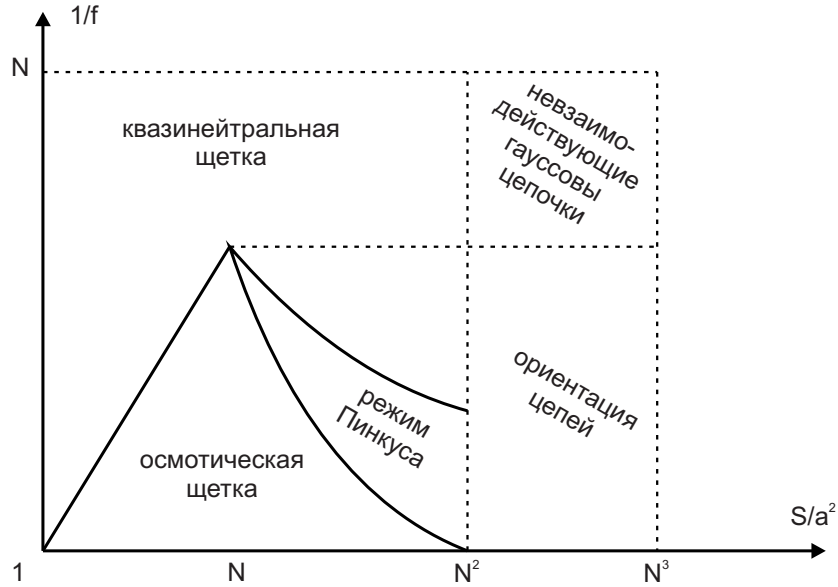


Рис. 12: Диаграмма состояний заряженной щетки в координатах $\frac{S}{a^2} - \frac{1}{f}$.

Приведенные выше результаты были получены для бессолевого раствора. Влияние соли становится существенным, когда концентрация соли c_s в растворе существенно превышает концентрацию противоионов в щетке $c_s \gg n$ (режим засоленной щетки, salted brush). Концентрация ионов разных знаков внутри щетки соответствует доннановскому равновесию. Сила осмотического давления

противоионов определяется аналогично (74):

$$f_{osm} \sim \frac{n^2}{c_s} kTS. \quad (84)$$

Отсюда толщина слоя

$$H \sim aNf^{2/3} \left(\frac{a^2}{S} \right)^{1/3} (c_s a^3)^{-1/3}. \quad (85)$$

Зависимость толщины щетки от концентрации соли $H \sim c_s^{-1/3}$ подтверждается экспериментально.

Список литературы

- [1] А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. „Статистическая физика макромолекул“, Наука, Москва, 1989.
- [2] Israelachvilil, J.N. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press: London. 1985.
- [3] Pincus P. Colloid Stabilization with Grafted Polyelectrolytes. *Macromolecules*, 1991, 24, 2912-2919
- [4] Pincus P. Polyions Trapped at an Oil-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 63, 561.
- [5] O. V. Borisov, E. B. Zhulina, T. M. Birshtein. Polyelectrolyte molecule conformation near a charged surface. *J. Phys. II France*, 1994, v. 4, pp. 913-929.
- [6] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, T.M. Birshtein. Structure of grafted polyelectrolyte layer. *J. Phys. II France*, 1992, 2, 63-74.

- [7] E. B. Zhulina, O. V. Borisov. Structure and interaction of weakly charged polyelectrolyte brushes: Self-consistent field theory. *J. Chem. Phys.* 107, 1997, v. 107, p. 5952 (16 pages).
- [8] Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. Diagram of the States of a Grafted Polyelectrolyte Layer. *Macromolecules* 1994, 27, 4795.