

ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ И АСИММЕТРИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО СЕГМЕНТА МАКРОМОЛЕКУЛ

© Г.М.Павлов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А.Фока Санкт-Петербургского
государственного университета

Поступило в Редакцию 13 сентября 2006 г.

На модели адсорбции жестких цилиндров на поверхности подложки обсуждается зависимость параметра ориентационного порядка фрагментов полимерных цепей вблизи поверхности подложки (пленки) от степени асимметрии статистического сегмента макромолекулы. Проведены анализ и сопоставление теоретических значений параметра ориентационного порядка с экспериментальными результатами, полученными для пленок полисахаридов, сульфатированных фенолсодержащих полимеров и политриметилсилилпропинов.

Изучению свойств полимерных пленок и полимеров на межфазных границах посвящено значительное число исследований [1–4]. Спонтанное упорядочение макромолекул вблизи поверхности, обнаруживаемое в пленках, получаемых свободным испарением растворителя из растворов, изучают методом наклонного поляризованного луча [5, 6]. Теория Черкасова–Витовской–Бушина [5] количественно интерпретирует наблюдаемое двойное лучепреломление в пленках и позволяет оценить параметр ориентационного порядка фрагментов полимерной цепи вблизи поверхности

$$S_0 = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2, \quad (1)$$

где θ – угол между нормалью к поверхности пленки (подложки) и длинной осью статистического сегмента макромолекулы.

Было установлено, что параметр ориентационного порядка S_0 однозначно зависит от длины статистического сегмента, характеризующего равновесную жесткость макромолекулярных цепей, образующих полимерную пленку [7–10].

В литературе полагается, что формирование поверхностных слоев полимерных пленок из растворов при испарении растворителя происходит с участием процессов адсорбции макромолекул на поверхности подложки и контакт полимера с поверхностью подложки энергетически выгоден [1, 2, 11–13]. В этом случае молекула и составляющие ее сегменты стремятся разместиться так, чтобы увеличить площадь контакта с поверхностью. Тогда расположение сегментов цепи относительно поверхности подложки не равновероятно, а зависит от их геометрической формы/асимметрии. В качестве модели полимерной цепи в растворе будем рассматривать облако идентичных ста-

тистически независимых сегментов (цилиндров), каждый длиной A , характеризующийся осевым отношением $p = A/d$ ($d = 2r$ – диаметр цилиндра и его радиус). Энергию адсорбции (адгезии) E_a полимерного сегмента на плоской поверхности подложки будем считать пропорциональной площади контакта s сегмента с поверхностью: $E_a = \alpha_a s$, где α_a – поверхностная плотность энергии адсорбции (адгезии). Будем полагать, что α_a имеет одинаковую величину для торцов цилиндра и его боковой поверхности, а также в ряду полимергомологов. Тогда вероятность перпендикулярного размещения цилиндра, моделирующего статистический сегмент полимерной цепи, будет пропорциональна площади его основания. Вероятность параллельного размещения цилиндра будет пропорциональна площади контакта боковой поверхности сегмента с поверхностью подложки, которую будем рассчитывать как $s = Al_c$, где l_c – эффективный поперечный размер контакта (априорно неизвестный). В этом случае величину $\langle \cos^2\theta \rangle$ можно рассчитать как

$$\begin{aligned} \langle \cos^2\theta \rangle &= (\pi r^2 \cos^2\theta + Al_c \cos^2\pi/2) / (\pi r^2 + Al_c) = \\ &= \pi r^2 / (\pi r^2 + Al_c) = [1 + (2lp/\pi r)]^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

и для параметра ориентационного порядка S_0 получаем выражение

$$S_0 = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2 = [1 - p/\pi(r/l_c)] / [1 + 2p/\pi(r/l_c)]. \quad (3)$$

Условием преимущественно планарной упорядоченности сегментов на поверхности, когда $S_0 < 0$, является неравенство $Al_c > \pi r^2$, т.е. площадь контакта боковой поверхности цилиндра с поверхностью подложки должна превышать площадь его торца. В этом случае при больших степенях асимметрии статистического сегмента $p \rightarrow \infty$ величина S_0 стремится

Длина статистического сегмента A , поперечник макромолекул d , асимметрия сегмента p некоторых сульфатированных фенилсодержащих полимеров (№ 1–3), полисахаридов (№ 4–10) и параметр ориентационного порядка фрагментов полимерных цепей у поверхности S_0 , определенный методом наклонного поляризованного луча в пленках соответствующих полимеров

№ соединения*	Полимер	A , нм	d , нм	$p = A/d$	S_0^{**}
1	ПСТSO ₃ Na	4±0.6	0.9±0.2	4.3±1	-(0.14–0.085)
2	ПАСА- <i>мета</i>	9±1	0.5±0.1	18±4	-0.19
3	ПАСА- <i>пара</i>	70±10	0.5±0.1	140±30	-0.50
4	Декстран	1.3±0.2	0.6±0.2	2.2±0.8	-0.007
5	Пуллулан	2.1±0.4	0.6±0.2	3.5±1	-0.032
6	Маннан	5±0.9	0.5±0.2	10±4	-0.16
7	Гидроксипропилметилцеллюлоза	17±2	0.6±0.1	28±6	-0.29
8	Метилцеллюлоза	15.5±2.5	0.6±0.2	26±10	-0.44
9	Хитозан	24±3	0.5±0.1	48±10	-0.46
10	Ксантан	240±40	2.4±0.3	100±20	-(0.43–0.50)

* № 1 – полистиролсульфонат натрия, № 2 – сульфатированный полиамид с бензольным кольцом в *мета*-положении, № 3 – сульфатированный полиамид с бензольным кольцом в *пара*-положении.

** Значения S_0 определены с точностью ±10%.

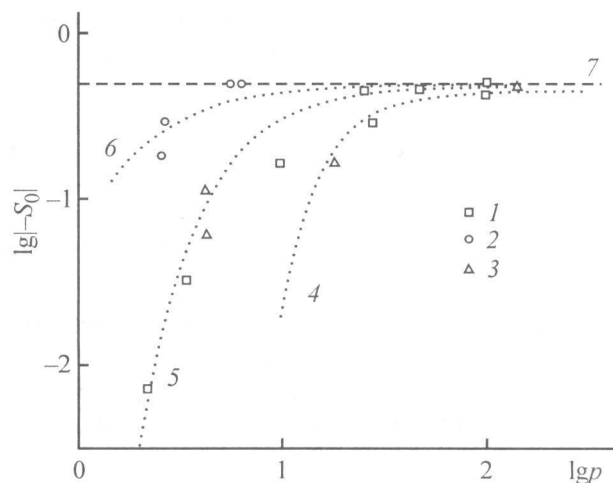
ся к своему пределу: $S_0 \rightarrow -0.5$, соответствующему идеальной планарной упаковке сегментов у поверхности. В случае, когда $\pi r^2 > Al_c$, $S_0 > 0$ и будет наблюдаться ортогональная упорядоченность сегментов у поверхности (направляющая цилиндра составляет угол $\theta < 57^\circ$ с нормалью к поверхности подложки).

При $\pi r^2 \gg Al_c$ параметр порядка стремится к другому пределу – $S_0 \rightarrow 1$, соответствующему идеальной ортогональной упаковке сегментов у поверхности. Таким образом, соотношение (3) описывает оба типа возможной ориентационной упорядоченности сегментов относительно поверхности (планарной и ортогональной) в зависимости от величины соотношения r/l_c . Практически для всех линейных полимеров наблюдается планарный тип упорядоченности цепей вблизи поверхности, т.е. $\pi r^2 > Al_c$.

Величина параметра S_0 определяется как асимметрией статистического сегмента p , так и величиной безразмерного отношения r/l_c . Ход зависимости модуля S_0 от p в двойном логарифмическом масштабе при этом распадается на ряд кривых, смещенных вправо по оси p при увеличении отношения r/l_c (см. рисунок). Чем меньше поверхность контакта сегмента с поверхностью, тем при большей степени асимметрии сегмента достигается одна и та же степень ориентационного порядка в поверхностном слое полимерной пленки.

При тестировании расчетных зависимостей $S_0 = f(p, r/l_c)$ целесообразно проводить сравнение с привлечением экспериментальных данных, полученных при идентичных условиях формирования пленок, что исключает возможное неконтролируемое влияние

дополнительных факторов (подложка, растворитель) на свойства приповерхностных слоев. Рассмотрим результаты изучения двойного лучепреломления пленок, образованных на стекле из растворов водорастворимых полисахаридов и водорастворимых сульф-



Зависимость модуля параметра ориентационного порядка $|S_0|$ от асимметрии статистического сегмента p в двойном логарифмическом масштабе.

Точки – данные для линейных водорастворимых полисахаридов (1), политриметилсилилпропинов (2) и водорастворимых сульфатированных фенилсодержащих полимеров (3).

4–6 – теоретические кривые [уравнение (3)], соответствующие следующим значениям отношения r/l_c : 4 – 3, 5 – 1, 6 – π^{-1} .

Прямая 7 соответствует предельному значению параметра ориентационного порядка $S_0 = -0.5$ при планарном типе упорядоченности.

фатированных фенилсодержащих полимеров (см. таблицу). В таблице приведены значения A , d и p и их погрешности, а также значения параметра S_0 . Ссылки на оригинальные работы, в которых определены значения длин статистического сегмента A и молекулярного поперечника d , приведены в работах [7–10, 14]. Следует отметить, что ряд полисахаридов является рекордным по охвату возможных значений длин статистического сегмента линейных цепей (см. таблицу) и, следовательно, его асимметрии.

На рисунке приведено сопоставление теоретических зависимостей $S_0 = f(p, r/l_c)$, рассчитанных по соотношению (3), с экспериментальными оценками S_0 и p . Здесь же приведены также данные работ [15, 16] по изучению поверхностного двойного лучепреломления пленок политриметилсилилпропинов, полученных на целлюфановых подложках при испарении их растворов в толуоле или CCl_4 .

Экспериментальные точки, полученные на пленках из водорастворимых сульфатированных ароматических полимеров и полисахаридов, находятся между кривыми, которые соответствуют интервалу значений безразмерного параметра $1 \leq r/l_c \leq 3$. Для политриметилсилилпропиновых цепей лучшее соответствие между экспериментом и теорией наблюдается, когда размер контакта участка полимерной цепи с подложкой удовлетворяет соотношению $l_c \approx \pi r$. Это означает, что политриметилсилилпропиновые цепи относительно лучше ориентированы на межфазных границах, что в свою очередь может являться одним из объяснений уникальных газоразделительных свойств мембран на их основе [17].

Отметим, что сопоставление экспериментальных результатов с соотношением (3) позволяет оценить поверхность контакта $s = Al_c$ полимерного сегмента с жесткой плоской поверхностью подложки. Для изученных водорастворимых систем полимер/подложка поверхность контакта статистического сегмента изменяется в пределах $0.4\text{--}300 \text{ нм}^2$ для полимерных цепей с различной термодинамической жесткостью. Поверхность контакта статистических сегментов цепей политриметилсилилпропинов относительно больше: $s \approx \pi Ar$. Заметим, что больший или меньший поперечный размер контакта l_c может означать большую или меньшую энергию адсорбции (адгезии) одних систем полимер/растворитель/подложка по сравнению с другими. Иными словами, величина поперечного размера контакта является эффективной величиной, и при сравнении различных систем полимер/растворитель/подложка ее будет необходимо нормировать на соответствующую поверхностную плотность энергии адгезии. Формируемая структура макромолекул у поверхности реализуется в результате конкуренции энтропийного фактора, который в первом приближении зависит от асимметрии p , и энергетического, определяемого величиной l_c .

В работе [18] в предположении чисто стерических причин ориентационного упорядочения жестких непроницаемых цилиндров вблизи поверхности было получено выражение для параметра порядка

$$S_0 = (1-p)/(1+2p). \quad (4)$$

Нетрудно убедиться, что соотношение (4) является частным случаем соотношения (3) при $l_c = \pi r$.

Выводы

Получено соотношение, $S_0 = [1 - (pl_c/\pi p)]/[1 + (2pl_c/\pi p)]$, которое наряду с величиной степени асимметрии статистического сегмента макромолекул p содержит отношение поперечного размера контакта сегмента макромолекулы с поверхностью подложки l_c к радиусу сегмента r .

Список литературы

- [1] Silberberg A. // J. Macromol. Sci. Phys. 1980. V. B 18. N 4. P. 677–684.
- [2] Eisenriegler E. Polymer near surfaces. Singapore: World Scientific, 1993. 390 p.
- [3] Mischler C., Baschwagel J., Dasputa S., Binder K. // Polymer 2002. V. 43. N 2. P. 467–476.
- [4] Chen N., Maeda N., Tirrell M., Israelachvili J. // Macromolecules. 2005. V. 38. N 8. P. 3491–3503.
- [5] Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. № 7. С. 1628–1634.
- [6] Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269–285.
- [7] Pavlov G.M., Grishchenko A.E. // Biotechnol. Genetic Eng. Rev. 1999. V. 16. P. 347–359.
- [8] Павлов Г.М., Грищенко А.Е. // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47Б. № 10. С. 1882–1886.
- [9] Pavlov G.M., Gubarev A.S., Zaitseva I.I., Fedotov Yu. A. // Abstr. book of Eur. Polym. Congr. 2005. Moscow (Russia), June 27–July 1. P. 222.
- [10] Павлов Г.М., Губарев А.С., Зайцева И.И., Федотов Ю.А. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 12. С. 2001–2006.
- [11] de Gennes P.-G. // Rep. Prog. Phys. 1969. V. 32. N 1. P. 187–205.
- [12] Малинский Ю.М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 1311–1326.
- [13] Ten Bosch A. // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. N 061818.
- [14] Павлов Г. М. Молекулярная гидродинамика и оптика природных и синтетических полисахаридов: Автореф. докт. дис. СПб, 2004. 40 с.
- [15] Грищенко А.Е., Михайлова Н.А., Хотимский В.С. и др. // Опт. журн. 2003. Т. 70. № 10. С. 30–34.
- [16] Грищенко А.Е., Хотимский В.С., Михайлова Н.А. и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 8. С. 1325–1328.
- [17] Nagai K., Masuda T., Nakagawa T. et al. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721–798.
- [18] Наумова Л.В., Грищенко А.Е. // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47Б. № 11. С. 2056–2059.