

聚合物表面刷子模型的形态结构及动力学特性^{*}

陈国华

(华为技术有限公司生产总部, 深圳, 518126)

彭玉成^{**} 颜家华

(华南理工大学, 工业装备及控制工程系, 广州, 510641)

提要 阐述了稀溶液及聚合物溶液中高分子链及其刷子模型在外力和流场作用下的结构形态及动力学特性。单分子链在外力作用下经历从喇叭形到花朵形的变形, 最后完全解缠而伸展, 单分散性刷子模型中的单链节密度在沿刷子高度方向上呈抛物线形分布。在多分散性刷子模型中分子链的结构形态呈多样性变化, 溶液中球形界面刷子之间的作用力与吸附的平衡状态有关, 电解质溶液中的刷子及带电刷子在溶液中的电中性分布文章也有详细阐述。

关键词 聚合物, 刷子模型, 形态动力学特性

前言

界面科学在胶体的稳定、胶体分散、润滑及聚合物共混等领域的研究中有重要地位, 刷子模型在描述界面及界面间的相互作用方面既直观形象, 又适合理论分析和模拟计算。

70年代, Alexander^[1]研究了基于 Flory 理论的珠簧小球串刷子模型, 接着 Hirtz^[2]提出的自适应平均场理论(SCF)将研究推进了一步。近年来, 刷子模型的研究异常活跃, Yamamoto^[3]等研究了刷子层中刷子密度对分子链构型及自由运动的影响, Pryamityn^[4]研究了自由端带静电刷子的特性。针对单分散性(刷子中各链的长度相等)刷子模型的不足, Skvortsov^[5]详细研究了多分散性(刷子中的链的长短不相等)刷子中长、短链的构型运动特性。将平面刷子模型推广到球形刷子模型更能反映溶液中胶体粒子之间的相互作用, Semenov^[6]在这方面作了不少工作, Biver^[7]导出一个与刷子界面曲率相关联的通用模型。本文按以下顺序进行论述: 稀溶液中单分子链的结构形态特性, 单分散性刷子模型, 多分散性刷子模型, 球形颗粒刷子界面间的相互作用。

1 稀溶液中单分子链的结构形态特性

Pincus^[8]采用图 1(a)所示的高分子链结构模型, 研究了在链的端部施加拉伸作用力时, 分子链的形态变化。链上每个小球其实是一个个包含卷曲链节的微团, 在外力作用下, 链节微团会伸展, 即:

$$\xi = kT/f \quad (1)$$

陈国华 男, 1965年2月生。1988年毕业于南昌大学(前江西工业大学)化学工程系。1995年在华南理工大学获得化工过程机械工学硕士, 同年考入该校工业装备与控制工程系轻工机械博士点。1998年获得博士学位。博士期间的研究方向主要为超临界 CO₂ 挤出微孔发泡的成核机理及其实验研究。涉及相关学科包括超临界 CO₂ 的特性及其与聚合物熔体作用原理、气液两相界面流变学以及表面聚合物分子链的结构形态及动力学等。研制并试验成功双级串联超临界 CO₂ 微孔挤出微孔发泡装置, 在核心期刊上发表相关专业论文 10 余篇。目前在深圳市华为技术有限公司生产总部工作。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 编号: 19632004; RFDP 98056113 广东省科学基金 980573

^{**} 为联系人。

其中 k , T 分别为 Boltzmann 常数和温度, f 为外力。

假设一条 N 个单分子的链, 每个小球中含有 g 个单体分子, 则每个微团的大小 $\xi = g^v a$, a 为单体大小, 在不同溶剂中分子链的长度为 $L = (N/g) \xi$ 即:

$$L = N \frac{f a^2}{k T} \quad (\theta \text{ 溶剂}, v = 1/2) \quad (2)$$

$$L = N a \left(\frac{f a}{k T} \right)^{2/\beta} \quad (\text{纯溶剂}, v = 3/5) \quad (3)$$

显然, 在外力作用下, 卷曲的链段会产生伸展, 且与溶剂有关。

DNA 分子链能直接在显微镜下观察到, 且分子链的结构具有代表性, Perkins^[9] 等采用光学镊子技术, 拖动分子链运动。实验观察到, DNA 分子链产生不均匀的变形和运动, 如图 1(b), 进一步研究外力作用与链的运动变形关系发现:

(1) 当 f 较小时, 链的运动构型呈喇叭状图 1(b), 链的自由端(图中右端)由于变形小, 球形微团的尺寸较大, 链的外形轮廓基本呈现 $y \sim 1/x$ 的曲线关系;

(2) 继续增加 f 的作用, 外力作用端附近的链段因过度变形而被拉直, 球形微团逐渐因解缠而消失, 链的外形呈明显不连续的轮廓图 1(c);

(3) 当 f 增加到某极限时, 整个链将伸展为直线状态, 链的各个部分产生均匀的滑动。

当链的运动突然停止时, Brochard^[10] 等观察到了链的松弛回复的过程。分子链从不受力的自由端开始回复卷曲, 受力端由于过分拉伸而无法回复, 仍然呈直线状, 运动停止回复后的 DNA 分子的构型如图 1(c) 所示。

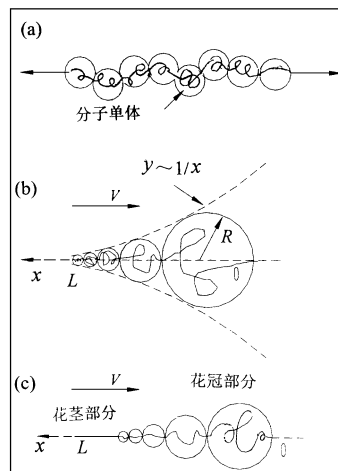


图 1 单分子链在外力作用下的变形

(a) f 作用下, 分子链可以描述成一串包含链节的小球; (b) 分子链运动时呈喇叭形构象; (c) 高速运动时分子链逐渐解缠而伸展

2 单分散性刷子模型

2.1 静止及剪切场的刷子模型

表面上刷子的物理模型如图 2 所示。溶剂与分子链的相互作用及其分子链的内在特性使得分子链在溶液存在着两种相反的趋势, 一是分子链的内聚力及链节间的次价键的作用, 沿分子链方向产生了一个弹性回复力 F_{el} , 使得分子链卷曲缠结, 分子链的形态熵值趋向于最大, 二是由于分子链被溶剂亲和湿润及链之间的相互排挤作用, 沿分子链产生一个渗透力 F_{osm} , 使得分子链尽可能向溶剂的纵深方向渗透伸展, 两种效应竞争的结果使分子链在溶液中的构型如图 3(a) 所示, 当链的密度很小时, 链之间的相互影响可以忽略, 链中的内聚力及次价键作用占主导地位, 分子链取卷曲态, 静态刷子中链的伸展随着链的密度的增大而增大, 在流场中, 还受流体的拖拽力 F_{shear} 的作用, 如图 3(b)。近来 Lai 和 Binder^[11] 采用价键波动的 MC 模型, 用 Brinkman 方向来描述剪切场, 研究了在剪切场中刷子的流变行为。结果发现刷子链节的密度分布和刷子高度随剪节场的变化不明显, 而在平行流向的方向上分子链产生明显的伸展。为进一步分析大自由度长链刷子模型的流变特性, Miao^[12] 等以 Laradji 的 MC 模型为基础, 采用 O-MC (off-lattice MC) 模型, 详细地分析了高分子链

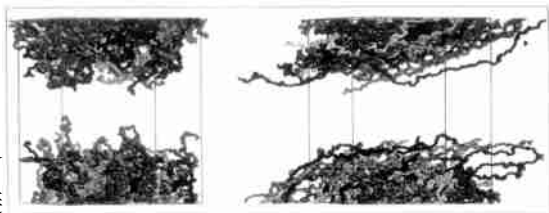


图 2 表面上刷子的物理模型

在剪切场中的形态动力学特性。得出刷子中分子链的密度在高度方向上也呈抛物线形分布。

刷子在不稳定流场中的行为与在稳定场中有明显的差别, Rabin^[13]等发现, 在流场存在扬荡的情况下, 作用在刷子上的法向力会上升, 而且刷子的厚度会最大, 为解释这一现象, Partrich^[14]采用布朗运动动力学的方法研究了刷子在稳定和振荡场中的行为。

当在剪切场中施加一个频率为 ω 的振动时, 对不同 Weissenberg 数 (Wi) 的流场, 影响的程度不一样。当 Wi 较小时, 振动的影响很小, 增大 Wi , 则振动影响变得明显起来, 一般地当 Wi/ω 的比值约等于 3 时, 法向作用力达到最大值, 此时刷子的厚度也明显增大。

3 刷子密度与分子链的自由运动

刷子中的分子链在溶液中的运动是我们感兴趣的问题之一。Yamamoto^[4]等用实验的方法研究了 PTFE(四氟乙烯)平面上的 PMMA(甲基丙烯酸酯)分子链的运动情况。在不同的 PMMA 相对密度 $\varphi = \frac{\text{PMMA(g)}}{\text{PTFE(g)}} \times 100\%$ 下, PMMA 分子链的结构形态、链与链间及链与基面之间的相互作用关系如图 4 所示。可以看出, (i)、当 $0 \leq \varphi \leq 0.1\%$ 时, 各链之间互不干扰, 链间作用力可以忽略, PMMA 的分子链有足够的空间自由运动, 同时 PMMA 的分子链与 PTFE 的表面间作用力很小, 分子链的热力势占主导地位, 因而分子链有很大的活动自由度; (ii)、当 $0.1\% \leq \varphi \leq 3\%$ 时, PMMA 相邻的分子链开始接触并产生缠结, 部分缠结的分子链被吸附到 PTFE 的表面上, 使得 PMMA 的分子链节密度迅速提高, 分子链的自由运动受到限制, 同时小部分短链的 PMMA 因回旋半径小, 仍然具有足够的活动空间, 具有很大的自由度; (iii)、当 $\varphi \geq 3\%$ 时, 链间缠结进一步加强, 并逐渐接近纯 PMMA 的状态, 当 φ 达到 $10\% \sim 30\%$ 时, PMMA 分子链几乎覆盖在 PTFE 的表面上, 分子链高度缠结, 且被 PTFE 表面吸附, 分子链的自由度减至最小。

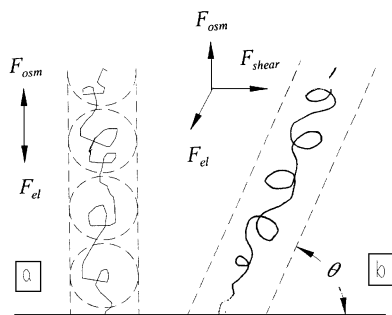


图 3 刷子中高分子链的构象

(a) 静止溶液中分子链和 (b) 剪切场中分子链的伸展及受力情况; F_{osc} 表示渗透力; F_{el} 表示弹性回复力; F_{shear} 表示流体的拖拽力

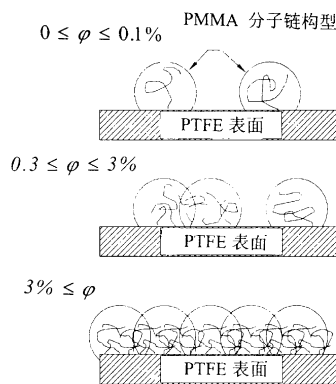


图 4 不同刷子密度时分子链的构型及其相互作用的情况

4 电解质溶液中的刷子模型

刷子自由端有极性带电基团时会与溶剂中的电解质离子发生作用, 此时刷子的特性又如何呢? Pryamistyn^[4]等研究了刷子中局部电中性的分布情况。

假设刷子中的分子链的组合形式为 $-A_N B_m$, 链节长度为 a , $-A_N$ 表示不带电的主链部分, 其长度为 N 个链节, B_m 表示带负电的尾部, 其长度为 m 个链节, 当 $m \ll N$ 时, 可以认为是带 $-me$ 单

位电荷的极性分子,并且极性基团直接与电解质溶液作用。在 Pryamitsyn^[4]的研究中,分子链结构采用 Gaussian 的珠簧结构,忽略链间的已占体积效应,只考虑链间与溶剂间的静电作用,溶剂介质的负离子带电单位为 $-ne$,例如,在含 SO_4^{2-} 溶液中, $n=2$ 。按照高斯模型,带电刷子自由端的分布为:

$$g(x) = C[e^{-(3x^2/2Na^2)/y(x)^m}]$$

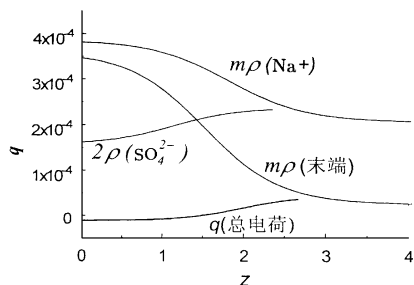


图5 电解质溶液中,阴阳离子及其刷子链端的电荷密度分布($m=5, n=2, N=2000$)

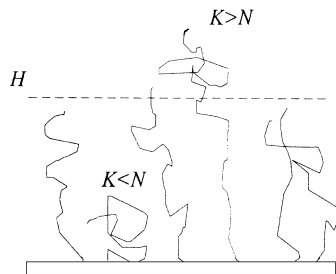


图6 不同 K 值的分子链在刷子中的形态分布

其中 x 为自由端离刷子表面的距离, $\Phi(x)$ 为 x 处的静电势, C 为法向常数, $y = \exp(-e\Phi(x)/kT)$, 采用高斯解释式和自适应数值计算结果,得出了刷子中自由端和溶液中正负离子的电荷分布如图5,相应的刷子自由端的密度分布呈抛物线形,且分子链越长,链的伸展程度越大。

5 多分散性刷子模型

假设参照刷子的链长为 N ,在其中植入长度为 K ($K < N, K = N, K > N$) 的分子链,如图6,那么它们之间的作用又如何呢? Skvortsov^[5]对此作了详细的研究。

(1) 当 $K = N$ 或 $K \cong N$ 时与单分散性刷子模型相似,链节密度分布沿高度按抛物线形式递减。刷子的最大高度为 $H = (8/\pi)^{1/2} N$,分子链自由端在高度方向的位置 Z_N 及其 Z_i (i 为自固定端起链节数) 的均方根值分别为:

$$\langle Z_N \rangle = \frac{3\pi}{16} H \quad (4a)$$

$$\langle Z_i \rangle = \sin \frac{\pi}{2N} \langle Z_N \rangle \quad (4b)$$

此时链的末端起伏波动的幅度最大,链的构型交替出现下面(2)、(3)两种情况。

(2) 当 $K < N$ 时,假设短链分子的化学势具有自适应性,短链的自由端位置均方根值为:

$$\langle Z_K \rangle = \left[\frac{N}{3} \tan\left(\frac{\pi K}{2N}\right) \right]^{1/2} = \begin{cases} (\pi/6)^{1/2} K^{1/2} & K \ll N \\ (2N/3\pi)^{1/2} (1 - K/N)^{-1/2} & 1 - K/N \ll 1 \end{cases} \quad (5a)$$

$$\langle Z_i \rangle = b(i) \left[\frac{N \sin(\pi/2N) \cos(\pi K - i)/2N}{3 \cos(\pi K/2N)} \right]^{1/2} \quad (5b)$$

其中 $b(i) = \begin{cases} 4/\pi & i \text{ 较小时取 } \pi/4, i \text{ 较大时取 } 1. \end{cases}$

可知 $K < N$ 时,链的长度与 $K^{1/2}$ 成比例,或 $K \ll N$ 时,其回旋半径较小,分子链呈卷曲状态,如图6;

(3) 当 $K > N$ 时,分子链的构型类似于花朵的花茎和花冠,在刷子高度 H 范围内,由于刷子的

排挤作用产生较强的伸展而称为花茎部分,起伏摆动微弱,而在 H 以外, $K-N$ 部分则呈一个团状的花冠状,花冠状的链的高度分布为:

$$\langle Z_k \rangle = H + \left[\frac{\pi}{6} (K - N) \right]^{1/2} \quad (6a)$$

$$\langle Z_i \rangle = \begin{cases} H \sin \frac{\pi i}{2N} & i \leq N \\ H + \left[\frac{\pi}{6} (i - N) \right]^{1/2} & i \geq N \end{cases} \quad (6b)$$

6 球形颗粒刷子界面间的相互作用

当表面活性剂分子或聚合物分子聚集在固体粒子或胶体粒子的表面时,便形成了球状的刷子界面,如图 7,颗粒表面的刷子模型进一步接近了实际应用领域。

颗粒表面的曲率对刷子的特性有重要影响,增大表面曲率,则在刷子层中会减小链间的作用力,从而提高表面层的覆盖密度,减少刷子的厚度,特别在电解质溶液中这一效应尤为明显。Biver 以 DCM (Daoud and Cotton Model) 模型为基础,研究了中性分子和极性分子链在微粒表面上的覆盖厚度,并且导出了无量纲参数 L/R 与分子链的已占体积效应 v/l^3 及其颗粒半径等的关系:

$$(L/R + 1)^{5/3} - 1 = k \frac{NL}{R} \left(\frac{\sigma}{l^3} \right)^{1/3} \quad (7)$$

其中 k 为常数, l 为链节长, N 为链节数, σ 为颗粒表面上链的无量纲密度, L 、 R 分别为刷子的厚度和颗粒的曲率半径。当颗粒表面刷子密度小,处于不饱和状态时,胶粒间存在吸引力,而当刷子层处于充分饱和的不可逆状态时,颗粒间存在排斥力的作用。

de Gennes^[15]以基态占优逼近原理为基础,采用平均场理论,研究了溶液中颗粒间的相互作用,发现当颗粒吸附处于不饱和状态时,颗粒间的作用力为吸引力,大小为 kT/h^3 (h 为颗粒间的间距),而当吸附处于不可逆饱和状态时颗粒间的作用力为排斥力,大小同样为 kT/h^3 。

Semenov^[6]用改进的基态占优逼近原理和平均场理论研究了颗粒状的刷子层间的相互作用,假设刷子的浓度为 Φ 与之平衡的聚合物的浓度为 Φ ,两颗粒间隙间的自由能为:

$$F = F_{\text{conf}} + F_s + F_{\text{int}} \quad (8)$$

其中 F_{conf} 是分子链的构型能, F_s 是颗粒的表面能, F_{int} 是两颗粒间的相互作用能,引入特征函数和特征值,则自由能可进一步表达为:

$$f(z) = \Psi \eta' - v/2 (\Phi - \Phi)^2 + \rho - \xi \Phi - \chi \Phi^2 - \Phi/N \quad (9)$$

其中 Ψ 为部分函数的特征函数, η 为与吸附量有关的函数, v 为已占体积, ρ 为颗粒间隙中的链浓度, $\xi = v \Phi - E_0$, χ 与分布有关, N 为分子链节数。如果将颗粒间的作用力定义为:

$f = -\frac{\partial \Omega}{\partial h}$, Ω 为热力势,则可以得到颗粒间的作用力为:

$$f = -\frac{v}{2} [\Phi(h) - \Phi]^2 + \rho(h) - \xi \Phi - \chi \Phi^2(h) - \Phi/N \quad (10)$$

式(10)半定量地描述了球形颗粒刷子界面间的相互作用力。

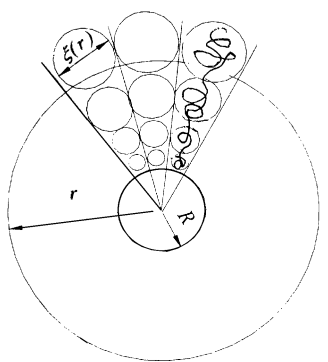


图 7 颗粒表面的刷子模型

7 参考文献

1 Alexander S·J Phys, 1977, 38;983
2 Hirtz G·J Macromol, 1987, 20;1692
3 Yamamoto K, Shimada S,Tsujita Y·et al· Macromol, 1997, 30;1776
4 Pryamitsyn V A, Leermakers F A M, Zhulina E B· Macromol, 1997, 30;584
5 Skvortsov A M, Klushin L, Gorbunov A A·Macromol, 1997,30;1818
6 Semenov A N, Joanny JF, Johner A, et al·Macromol,1997, 30;1787
7 Biver C,Hariharan R, Mays J, et al· Macromol, 1997,30;1787
8 Pincus P·Macromol,1976, 9;386
9 Perkins T T, Smith D E, Quake S R, et al· Science, 1994, 264;819
10 Brochard W F, Buguin A· MRS Bulletin,1997, 22;48
11 Lai PY, Binder K·J Chem Phys, 1993, 98;2368
12 Ling Miao, Hong Guo, Zuckermann M J· Macromol, 1996,29;2289
13 Rabin Y, Lexander S A· Europhys Lett, 1990, 13;49
14 Patrick S·Doyle E, Shaqfeh S G, et al· Phys Rev Lett, 1997, 78;1182
15 de Gennes P G· Macromol, 1980, 13;1069

The Configuration and Dynamics of the Polymer Brushes on Surface

Chen Guohua

(Huawei Technology Corporation Limited General Manufacturing Section, Shenzhen 518126)

Peng Yucheng, Yang Jiahua

(Industrial Equipment and Control Engineering Department South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Summary The configuration of a single polymer chain and polymer brush in equilibrium with a solvent that is subject to a shear flow is presented· When a force exerted at the end of a polymer chain, the chain deformation will be vary with the force, firstly has a trumpet regime, and then a stem flower regime occurs with the force increasing· In the monodisperse brushes, the monomer density has a parabolic distribution along the normal direction of the brush surface· During the oscillatory flow , extreme shear thickening occurs when the ratios of the Weissenberg number to the flow frequency $Wi/\omega=3$, shear-induced diffusion is shown to create this thickening· In the polydisperse brushes, there is a conformation transition, meanwhile, interaction between two particle brushes, neutral and charged polymer brushes are studied in details·

Key words Surface,maromolecule chain, Brush model, Configuration & Dynamics