

POLYMER BRUSHES

T. M. BIRSHTAIN

Polymer brushes are layers of polymer chains attached by their end groups to some surface. The principles of polymer brushes formation, their structures and basic physical properties are considered. It is shown that the brush can be formed both "chemically" (regularly branched polymers) and through the self-organization of, for example, diblock copolymers (polymer micelles, monolayers, supercrystalline structures).

Рассмотрены способы образования, структуры и некоторые свойства полимерных щеток – слоев цепей, связанных концевыми группами с некоторой поверхностью. Показано, что щетки могут быть образованы как "химическим" путем (регулярно разветвленные полимеры), так и путем самоорганизации, например, диблок-сополимеров (полимерные мицеллы, монослои, суперкристаллические структуры).

ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ

Т. М. БИРШТЕЙН

Санкт-Петербургский государственный университет

Полимерные системы удивительно разнообразны по своей пространственной структуре. В предыдущей статье¹ были кратко рассмотрены пространственные структуры (конформации) отдельных макромолекул в растворах – рыхлые клубки и компактные глобулы. Там же были описаны регулярные пространственные надмолекулярные структуры: суперкристаллические структуры диблок-сополимеров различного состава. Эти примеры не исчерпывают всего разнообразия полимерных структур. Можно упомянуть в качестве еще одного из примеров классический объект – полимерные сетки, то есть систему цепей, редко сшитых друг с другом химическими связями, образующими узлы сетки (химические узлы). Основное свойство сетки – способность к большим обратимым деформациям (каучукоподобная упругость) за счет растяжения цепей между узлами. Другое важное свойство такой полимерной сетки – возможность сильного набухания в растворителе. Сетка не только набухает, когда она помещена в объем растворителя, но и может удерживать этот растворитель, будучи вынутой из него. Степень деформации или набухания зависит в первую очередь от густоты сшивания цепей (плотности химических узлов). Переплетение цепей в сетке также влияет на степень возможного растяжения или набухания сетки. Переплетения, удерживающие участки цепей друг относительно друга, часто называют дополнительными (физическими) узлами.

Полимерные сетки – это обычно макроскопические системы, содержащие большое число узлов, цепей между узлами и т.п. В последнее время в науке и прикладных исследованиях проявляется большой интерес к так называемым наноструктурам, то есть к структурам, размеры которых (по крайней мере в одном измерении) имеют порядок нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). К числу таких структур относятся интересные полимерные системы, носящие название "полимерные щетки" (polymeric brushes). Полимерные щетки были впервые описаны примерно два десятилетия назад в работах израильского ученого Ш. Александера и французского ученого, лауреата Нобелевской премии П.-Ж. де Жена. С того времени начались комплексные исследования полимерных щеток различной структуры. Щетки оказались неисчерпаемым объектом, обнаруживающим все новые и новые особенности поведения, что позволяет расширить область их практического применения.

¹ Бирштейн Т.М. Конформации макромолекул // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 26–29.

Исследования полимерных щеток ведутся в большом числе лабораторий в разных странах. Наряду с экспериментальными исследованиями проводится разработка аналитических теорий, ведется компьютерное моделирование. Большое число теоретических исследований и компьютерных экспериментов проведено сотрудниками лаборатории теории и компьютерного моделирования полимерных систем Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук в Санкт-Петербурге. Изучение полимерных щеток – важное направление работы научной школы, одним из руководителей которой является автор статьи.

Полимерная щетка представляет собой монослой полимерных цепей, связанных с некоторой непроницаемой поверхностью концевыми группами. Возможны два принципиально разных способа создания таких полимерных щеток. Один чисто химический. Концевые группы путем химической связи “пришиваются” к некоторой поверхности. Примером таких систем являются не только плоские щетки, в которых цепи привиты к плоской поверхности, но и некоторые регулярно разветвленные полимеры. Действительно, звезды с большим числом ветвей можно рассматривать как сферически выпуклые щетки, а гребнеобразные полимеры, или графт-сополимеры, – как щетки около выпуклой цилиндрической поверхности (рис. 1).

При другом способе образования щеток используется очень важное свойство полимерных молекул, являющееся основой организации сложных биоло-

гических структур, – способность макромолекул к самоорганизации или самосборке. Необходимое условие самоорганизации – наличие различных групп в макромолекулах, обычно это разные мономерные единицы (но могут быть и разные группы в каждой мономерной единице). В простейших случаях (именно такой рассматривается в статье) достаточно иметь всего два сорта мономерных единиц в каждой полимерной молекуле (двухкомпонентный сополимер). Движущей силой самоорганизации является межмолекулярное взаимодействие. Речь идет как о взаимодействии с окружающей средой, например с растворителем, поверхностью твердой фазы, то есть с частицами, которые могут присутствовать в системе и т.п., так и о внутри- и межкомпонентном взаимодействии. Эти последние эффекты определяют самоорганизацию, когда она происходит при отсутствии растворителя (или при малом содержании растворителя).

Межмолекулярные взаимодействия намного слабее валентных. Поэтому химическая структура в процессах самоорганизации не изменяется. Таким образом, все определяется межмолекулярными взаимодействиями в системе с заданной химической структурой. Различие в химической структуре компонентов определяет и разный характер их взаимодействия.

Простейшими и в то же время универсальными системами, образующими полимерные щетки в результате процесса самосборки, являются двублочные сополимеры, макромолекулы которых содержат два различных блока. Для простоты назовем их блоками А и В, а всю макромолекулу определим как A_nB_m , где n и m – числа мономерных единиц в каждом блоке. Рассмотрим образование щеток в нескольких различных системах.

Система 1. Имеется раствор блок-сополимера A_nB_m . Растворитель селективен, то есть является хорошим растворителем для блока А, но блок В в нем нерастворим. При очень низкой концентрации блок-сополимера раствор остается молекулярным. При этом блок В конденсируется на себя, образуя компактную глобулу, а блок А представляет собой набухший клубок. Начиная с какой-то концентрации диблок-сополимера в растворе (так называемая критическая концентрация мицеллообразования), в нем образуются сферические мицеллы, содержащие большое число макромолекул. Компактное ядро мицелл образовано блоками В и практически не содержит растворителя. Блоки А образуют общую корону, набухшую в растворителе. Можно рассматривать такие мицеллы как совокупность двух щеток около общей сферической поверхности. Блоки В образуют вогнутую сухую щетку (без растворителя), а блоки А – выпуклую щетку в растворителе (рис. 2).

Система 2. Имеется раствор блок-сополимера A_nB_m в некотором растворителе, который является хорошим растворителем, по крайней мере для блока

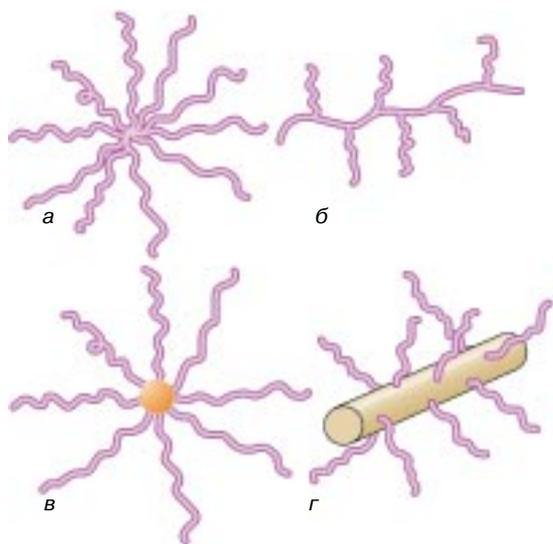


Рис. 1. Регулярно разветвленные макромолекулы как примеры полимерных щеток: а, б – регулярно разветвленные макромолекулы: звезда (а) и гребнеобразная молекула (б); в, г – щетки у выпуклых неплоских поверхностей: сферическая щетка (в) и цилиндрическая щетка (г)

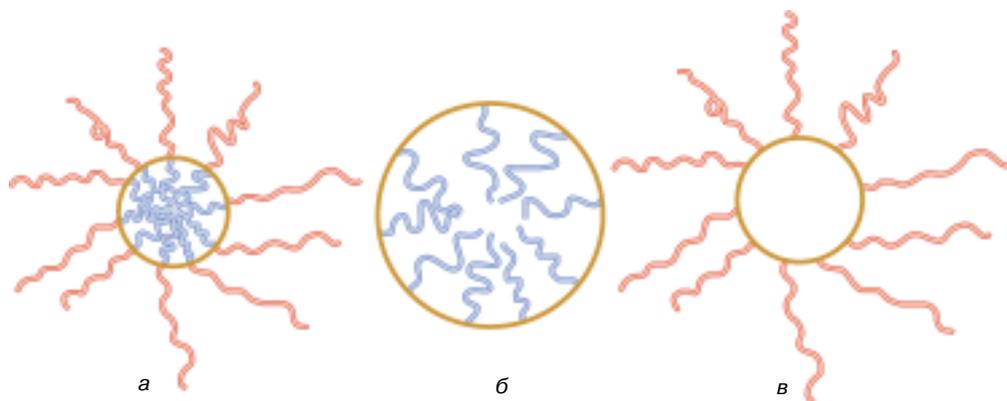


Рис. 2. Сферические мицеллы диблок-сополимеров (а) и щетки у вогнутой (б) и выпуклой (в) поверхностей

А. Пусть далее имеется некоторая твердая поверхность, такая, что блок В обладает сильным сродством к этой поверхности, то есть стремится адсорбироваться на ней и расположиться в более или менее тонком приповерхностном слое. Если блок А, напротив, не обладает сродством к поверхности, то он оказывается “привитым” к поверхности и погруженным в растворитель. Если концентрация блок-сополимера в растворе мала, то прививка оказывается достаточно редкой и цепи А образуют отдельные клубки, не перекрывающиеся друг с другом. Такую цепь на поверхности в научной литературе называют грибом. При большой концентрации блок-сополимера в растворе и, следовательно, большой плотности прививки цепи А перекрываются и образуют единую щетку (рис. 3).

Система 3. По-прежнему имеем диблок-сополимер A_nB_m , но при отсутствии растворителя. Компоненты

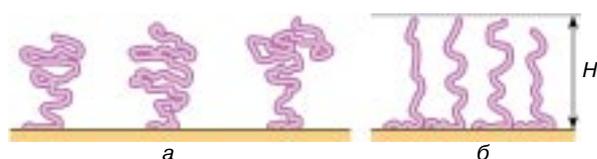


Рис. 3. Адсорбция диблок-сополимера на поверхности: грибы (а) и щетка (б), H – высота цепей

ненты А и В отталкиваются друг от друга и стремятся к сегрегации. Если бы блоки А и В не были химически связаны друг с другом, то система разделилась бы на две макроскопические фазы А и В. Из-за связи блоков оказывается возможной лишь микросегрегация, то есть разделение на чередующиеся участки, заполненные либо блоками А, либо блоками В. Эти участки располагаются регулярным образом и образуют так называемую суперкристаллическую структуру. Морфология суперструктуры зависит от отношения объемов (или молекулярных масс)

блоков А и В. Основными каноническими суперструктурами являются ламелярная суперструктура (при близких молекулярных массах А- и В-блоков) и структуры с цилиндрическими или сферическими доменами, содержащими минорный компонент. Элементы каждой из таких суперструктур можно рассматривать как самоорганизованные щетки из блоков одного сорта, привитых к поверхности раздела между элементами. В ламелярной суперструктуре имеем плоские щетки А и В сорта (рис. 4). В суперструктурах с цилиндрическими и сферическими доменами щетки образованы у искривленной поверхности, причем минорный компонент образует вогнутую щетку у цилиндрической или сферической поверхности, а преобладающий компонент – выпуклую щетку.

Система 4. Пусть имеются два несмешивающихся полимера А и В, находящиеся в контакте друг с

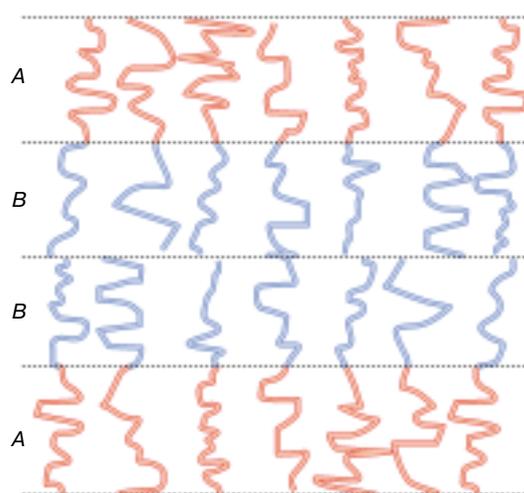


Рис. 4. Ламелярная суперкристаллическая структура диблок-сополимера

другом, и блок-сополимер A_nB_m , введенный в эту систему. Блок-сополимер может находиться в фазе А в виде сферических мицелл с ядром В и короной А. Напротив, в фазе В мицеллы блок-сополимера имеют А-ядро и В-короны. Как уже говорилось, такие мицеллы могут рассматриваться как двойные вогнуто-выпуклые щетки. Наконец, блок-сополимер может адсорбироваться на границе раздела полимеров А и В, располагаясь перпендикулярно к этой границе, так что блок А погружен в фазу А, а блок В — в фазу В. При малом содержании блок-сополимера на границе раздела — отдельные А- и В-“грибы”, при большем содержании — А- и В-щетки.

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможностей образования щеток, а также разнообразных полимерных систем, элементы которых можно трактовать как щетки. Для некоторых из этих систем имеются и низкомолекулярные аналоги. Общеизвестными являются мицеллы мыл (солей жирных кислот), аналогами которых являются полимерные мицеллы (система 1, см. рис. 2). Неполарные углеводородные хвосты молекул жирных кислот гидрофобны и практически нерастворимы в воде. Напротив, полярные головки гидрофильны, хорошо растворимы в воде. Такая дифильность молекул (двойственность по отношению к растворителю) и является движущей силой образования в водном растворе мицелл с неполярным ядром и полярной поверхностью. Моющая способность мыла определяется тем, что нерастворимые в воде жиры (неполярные молекулы) растворяются в ядре мицеллы.

Мицеллы блок-сополимеров отличаются от мицелл низкомолекулярных соединений размером входящих в них молекул. Масштабный эффект оказывает сильное влияние как на характеристики мицелл, так и на условия их образования. Так, в частности, рост размеров лиофобного блока В, образующего ядро мицеллы, приводит к росту числа цепей в мицелле. Действительно, в сферической мицелле из n молекул радиус R ядра связан с объемом каждой молекулы $V = Na^3$ (N — число звеньев в В-блоке, a^3 — объем звена) очевидным соотношением:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = n \cdot Na^3$$

(предполагается полное отсутствие растворителя в ядре). Кроме того, ядро должно быть заполнено блоком В, и, следовательно, его радиус не может превышать длину этого блока $L=Na$, $R \leq Na$. Таким образом,

$$n = \frac{4\pi R^3}{3Na^3} \leq \frac{4}{3}\pi N^2,$$

то есть число молекул в сферической мицелле растет с ростом длины В-блока, а следовательно, и общей длины. Далее сравнительно короткие блоки малых молекул должны сильно различаться, чтобы обеспечить дифильность. Типичным для мицелл

малых молекул в воде является наличие неполярного хвоста и полярной (или даже заряженной) головки. В случае длинных блоков существенным является различие во взаимодействии с растворителем всего блока как целого. Поэтому дифильность может быть обеспечена и при малом отличии блоков А и В. Так, полимерные мицеллы могут быть образованы сополимером из двух слабополярных органических компонентов (например, блок-сополимер стирола и бутадиена) в органическом растворителе. Наконец, еще одно отличие мицелл из малых и больших молекул связано с большей способностью длинных блоков к изгибанию и их взаимодействиям при более низких концентрациях. Именно эти эффекты и определяют специфику полимерных щеток, структуру и термодинамику короны и ядра полимерных мицелл.

Другой пример аналогии между высокомолекулярными и низкомолекулярными системами — это описанные выше высокомолекулярные системы 2 (и 4), с одной стороны, и ленгмюровские пленки (или пленки Ленгмюра–Блоджет), образованные низкомолекулярными веществами, — с другой. Ленгмюр получал пленки, образованные дифильными молекулами на поверхности вода–воздух. Полярные концевые группы молекул растворялись в воде, а неполярные углеводородные цепи торчали наружу, располагаясь перпендикулярно поверхности.

Отличие поведения диблок-сополимеров на поверхности связано, как и в предшествующем примере, с проявлением их гибкости, а также с тем, что можно варьировать качество растворителя для каждого из блоков. В ленгмюровских пленках растворитель (воздух) был плохим для углеводородных хвостов, хотя и не столь плохим, как полярный растворитель — вода.

Рассмотрим теперь некоторые свойства полимерных щеток, ограничиваясь в основном случаем плоских щеток (рис. 3, б).

Пусть к плоской поверхности привиты или адсорбированы за концы макромолекулы A_N из N звеньев и вся система погружена в хороший растворитель для этих молекул. Пусть поверхностная плотность прививки (или адсорбции) концов равна ρ . Зависимость средней высоты щетки H и средней объемной концентрации ϕ звеньев в щетке от значений N и ρ можно определить используя методы статистической физики.

Рассмотрим щетку как статистический ансамбль, равновесие в котором определяется минимумом свободной энергии:

$$\frac{F}{kT} = \frac{H^2}{Na^2} + \frac{N^2 a^3}{H} \rho. \quad (1)$$

Эта формула представляет собой пример широко принятого в теоретической физике в целом и ее конкретном разделе — теоретической физике

полимеров – способа оценки характеристик сложной системы. Формула ограничивается учетом главных вкладов в свободную энергию системы. Она исходит из достаточно разумного предположения, что привитые цепи в щетке должны растянуться, чтобы концентрация звеньев в щетке не была слишком большой. Первое слагаемое в правой части формулы учитывает невыгодность растяжения. Оно записано на основе наших знаний о том, что свободная цепь в растворе в равновесии является гауссовым клубком, растяжение которого за концы описывается законом растяжения упругой пружины. Второе слагаемое описывает взаимодействие звеньев, растягивающее щетку перпендикулярно поверхности. Это взаимодействие связано со столкновениями каждого из N звеньев цепи со звеньями других цепей, средняя объемная доля которых в щетке $\rho Na^3/H$ тем больше, чем меньше ее толщина H . Конкуренция двух слагаемых формулы (1) дает равновесное значение при $dF/dH = 0$:

$$H \sim Na(\rho a^2)^{1/3},$$

$$\phi = \frac{Na^3}{H} \sim (\rho a^2)^{2/3}.$$

Видно, что в щетке цепи растянуты сравнительно с гауссовым клубком. Начало растяжения отвечает условию перекрытия клубков – переходу от отдельных “грибов” к сплошной щетке (см. рис. 3). Растяжение в направлении перпендикулярно плоскости прививки не меняет (или слабо меняет) поперечных размеров цепей, которые остаются гауссовыми, $H' \sim N^{1/2}a$, пока плотность прививки не слишком велика, $\rho a^2 \ll 1$. Объемная концентрация звеньев не зависит от N .

Более детальная теория позволила рассмотреть и внутреннюю структуру полимерных щеток. Оказалось, что концентрация ϕ звеньев в щетке, погруженной в хороший растворитель, постепенно спадает от максимального значения в глубине щетки (вблизи поверхности прививки) до нуля на периферии. Свободные концы цепей распределены по всей толщине щетки, то есть степени растяжения привитых цепей заметно различаются. Таким образом, молекулы в щетке, как и молекулы в конформации гауссовых клубков, остаются в известной мере неупорядоченными. Это относится не только к щеткам, погруженным в растворитель, но и к сухим щеткам, лишенным растворителя.

Как уже говорилось, такие щетки могут описывать элементы суперкристаллической структуры диблок-сополимеров. Рассмотрим ламелярную суперструктуру симметричного ($N_A = N_B = N$) диблок-сополимера $A_{N_A}B_{N_B}$. Пользуясь методом, подобным изложенному выше, найдем толщину ламели H и площадь σ поверхности раздела (в расчете на цепь).

Свободная энергия повторяющегося элемента структуры (щетка А + щетка В) содержит три основных члена:

$$\frac{F}{kT} = \frac{H_A^2}{Na^2} + \frac{H_B^2}{Na^2} + \sigma\gamma_{AB},$$

где первые два слагаемых в правой части эквивалентны рассмотренному в формуле (1), а последнее описывает потерю энергии на поверхности раздела А/В: γ_{AB} – коэффициент натяжения на границе А/В, $\sigma = 1/\rho$ – удельная площадь поверхности раздела (в расчете на цепь). Суперкристаллическая структура образуется в процессе самосборки так, что устанавливаются наиболее выгодные значения $H = H_A = H_B$ и σ , связанные условием $H\sigma = Na^3$. Минимизируя F , получаем результат конкуренции растяжения цепей и величины поверхности А/В:

$$H = N^{2/3}(a^2\gamma_{AB})^{1/3}a,$$

$$\sigma = N^{1/3}(a^2\gamma_{AB})^{-1/3}a^2.$$

Интересно, что при фиксированной плотности прививки $\rho = 1/\sigma$ толщина слоя H оказывается пропорциональной N , а если система сама отбирает и высоту слоя, и площадь прививки, то зависимость H от N становится более слабой, $H \sim N^{2/3}$, за счет появления зависимости $\sigma \sim N^{1/3}$.

В сухой полимерной щетке, как и в щетке, набухшей в растворителе, сохраняется значительный беспорядок. Участки цепей, включающие несколько десятков мономерных единиц, сохраняют структуру гауссовых клубков, цепи имеют разную степень растяжения, свободные концы распределены по всей толщине слоя.

Таким образом, структура в целом кристаллическая, то есть ее элементы (плоские, цилиндрические или сферические домены) имеют постоянный размер и расположены в пространстве регулярным образом, как молекулы в обычном молекулярном кристалле. Однако внутренняя структура этих элементов (представляющих собой полимерные цепи) не упорядочена. Чтобы отличить такие “кристаллы” от обычных кристаллических структур, их называют “суперкристаллами”.

Неупорядоченность элементов суперкристаллических структур позволяет образовывать такие структуры и в смесях диблок-сополимеров А–В, различающихся по длинам блоков. Как показали теоретические расчеты и экспериментальные исследования, самоорганизация в таких смесях ведет к образованию общих суперкристаллических структур, в которых щетки данного сорта (например, щетки А) включают в себя блоки различной длины. Такие смешанные структуры могут образовываться при любом относительном содержании компонентов. Стоит напомнить, что в случае обычных кристаллов смеси, как правило, расслаиваются при кристаллизации, а если смешанные кристаллы и

образуются, то лишь при вполне определенном соотношении между компонентами.

Возможность образовывать смешанные суперкристаллы в diblock-сополимерах дает способ управлять морфологией суперкристаллов путем смешения фиксированных компонентов и изменения состава смеси. Ограничимся одним примером. Пусть имеются два зеркально-симметричных блок-сополимера А–В. В первом блок А длиннее блока В, во втором, напротив, блок В длиннее блока А. Как уже упоминалось, такие блок-сополимеры образуют суперкристаллические структуры с доменами цилиндрической или сферической формы, содержащими минорный компонент. В исследованном случае состав индивидуальных блок-сополимеров отвечал цилиндрическим доменам (рис. 5). В смешанной структуре суммарные объемы компонентов А и В приблизительно совпадали и суперкристалл имел ламелярную структуру (рис. 5). Эти и многие другие результаты по исследованию структуры и свойств полимерных щеток описаны пока только в специальной литературе.

Завершая статью, необходимо также объяснить, почему эти системы интересны с практической точки зрения. Отметим несколько обстоятельств. Полимерные щетки, как и индивидуальные полимерные цепи [1], находясь в растворителе, могут набухать при улучшении качества растворителя или поджиматься при ухудшении его качества. Поэтому, прививая полимерные цепи к мембранам, можно регулировать проницаемость изменением качества растворителя.

В хорошем растворителе полимерные щетки непроницаемы друг для друга, напротив, при ухудшении качества растворителя они имеют тенденцию к слипанию. Поэтому, прививая полимерные щетки к поверхности коллоидных частиц, можно, меняя качество растворителя, управлять взаимодействием частиц, вызывая или, напротив, предотвращая их слипание.

Полимерные мицеллы diblock-сополимеров, как и их низкомолекулярные аналоги, могут растворять в ядре и переносить родственные ему вещества. В последнее время такие мицеллы используются для переноса и постепенного выделения лекарств.

Суперкристаллические структуры блок-сополимеров могут быть использованы как материалы с регулируемыми свойствами.

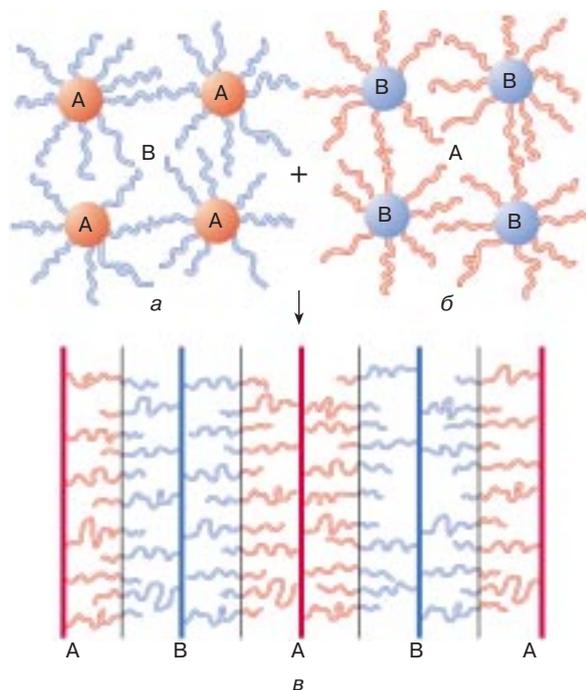


Рис. 5. Суперструктура отдельных А–В-блок-сополимеров (а, б) и их смеси (в)

Отметим в заключение, что полимерные щетки имеются и в живых организмах – это так называемый гликокаликс. Привитые цепи в этом случае содержат заряженные группы. Такие системы называются полиэлектролитными, и их свойства еще более разнообразны, чем свойства незаряженных полимерных систем, рассмотренных в статье.

* * *

Татьяна Максимовна Бирштейн, доктор физико-математических наук, профессор кафедры биофизики Санкт-Петербургского государственного университета, главный научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук. Область научных интересов – статистическая физика полимеров. Автор более 200 научных статей и одной монографии.