

УДК 541.64:539.2

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОРИЕНТАЦИИ И АДСОРБЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2020 г. А. В. Максимов¹, *, О. Г. Максимова¹, С. В. Осипов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Череповецкий государственный университет”, Череповец, Россия

*E-mail: a_v_maximov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Рассмотрены механизмы отрывания адсорбированной макромолекулы от поверхности под действием эффективного среднего поля, формируемого межмолекулярными взаимодействиями с другими цепями. В этом приближении выведено кинетическое уравнение для параметра порядка и получены его решения. Для цепей конечной длины обнаружен эффект “критического замедления”, заключающийся в резком увеличении времен их релаксации в критической точке.

DOI: 10.31857/S036767652012025X

Изучение физико-химических свойств поверхностных полимерных структур: пленок, слоев и мембран, имеет не только теоретическое, но еще практическое значение, связанное с их уникальными характеристиками, важными для применения, например, в качестве защитных покрытий листового металлопроката [1]. Решение задачи об адсорбции макромолекул закладывает основу для построения теории адгезии полимеров на межфазных границах [2].

Для классических низкомолекулярных систем, совершающих фазовые переходы 1-го рода, описание обеих фаз и исследование эффектов, связанных с конечностью системы, представляет сложнейшую задачу [3, 4] и достигается только с помощью использования компьютерного моделирования. В данной работе в приближении среднего поля разработан динамический вариант модели “липкой ленты”, в рамках которой возможно получить описание как равновесное, так и релаксационное поведение обеих фаз.

Как и в обычной модели “липкой ленты” [3], в которой отдельная гибкая полимерная цепь находится в растворе вблизи некоторой адсорбирующей плоской поверхности, в данной модели [5] один участок цепи также закреплен на некоторой плоскости, а второй остается свободным (рис. 1а, 1б). Однако, в отличие от [3], где к свободному концу цепи приложена внешняя сила, в данной работе предполагается, что причиной вытягивания цепи является внутреннее эффективное среднее (молекулярное) поле μ , формируемое вследствие ее межмолекулярных взаимодействий со свободными

концами других цепей с потенциальной энергией μVz , где z – длина вытянутого участка цепи, а V – константа взаимодействия (на единицу длины цепи), рис. 1в.

Другая часть цепи с числом мономерных звеньев $L - z$, адсорбированная на плоскости, имеет энергию $\Psi(L - z)$, где L – суммарное число мономерных звеньев, образующих макромолекулу, а

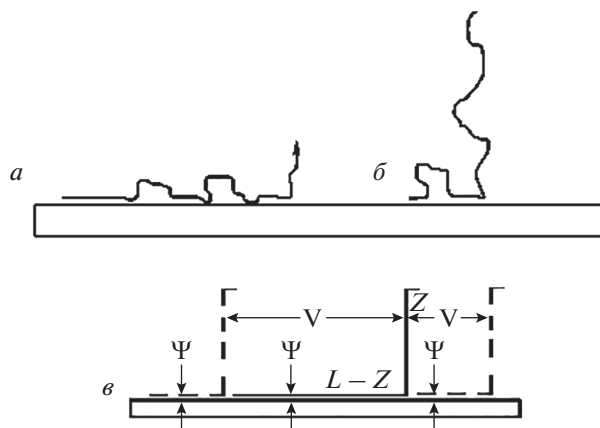


Рис. 1. Одноцепная модель “липкой ленты” [3]. Состояния полимерной цепи, адсорбированной на плоскости (а) и почти полностью оторванной от нее (б) при малых и больших межмолекулярных взаимодействиях соответственно. Модель среднего поля [5], действующего на выделенную цепь со стороны других цепей (в). Энергетические постоянные Ψ и V описывают соответственно взаимодействия с плоскостью и другими цепями (изображены штриховыми линиями).

параметр Ψ характеризует энергию адсорбции для одного мономерного звена. Вероятность вытянутому участку цепи содержать z звеньев равна

$$P(z) \sim \exp[\mu qz + \chi(L - z)] \sim \exp(tz), \quad (1)$$

где параметры $q = V/k_B T$, $\chi = \Psi/k_B T$ и $t = \mu q - \chi$ имеют размерность m^{-1} .

Величина $\mu = \langle z \rangle / L$ характеризует среднюю вытянутость цепей в направлении поля и рассчитывается с помощью распределения (1). Она является параметром порядка для данной модели, который при заданных значениях коэффициентов адсорбции $\chi = \Psi/k_B T$ и молекулярного поля $q = V/k_B T$ можно определить из уравнения самосогласования [5]:

$$\mu = g(\mu), \quad (2)$$

где функция

$$g(\mu) = 1/[1 - \exp(-Lt(\mu))] - 1/Lt(\mu). \quad (3)$$

Свободная энергия цепи в среднем поле имеет вид [5]

$$F = -k_B T \ln Z - (1/2)\langle H \rangle, \quad (4)$$

где величина $H = -\mu Vz$ – энергия взаимодействия цепи со средним полем, а $Z = \int_0^L dz P(z) / L$ – статистический интеграл. Выражение для функции $f(\mu) = F(\mu)/k_B T$ можно представить в виде

$$f(\mu) = -\ln \{ [e^{Lt(\mu)} - 1] / Lt(\mu) \} + (1/2)qL\mu^2, \quad (5)$$

где функция $t(\mu) = \mu q - \chi$. Производная $\partial f(\mu) / \partial \mu \sim \mu - g(\mu)$, где функция $g(\mu)$ определена в выражении (3). Поэтому из условия экстремума энергии $\partial f(\mu) / \partial \mu = 0$ получается уравнение самосогласования (2), подробное исследование решения которого показало [5], что в данной модели имеется фазовый переход 1-го рода, сопровождаемый ростом флуктуаций, наличием метастабильных состояний, скачками теплоемкости и степени вытянутости цепи (рис. 2).

Кинетическое уравнение для параметра порядка в этой модели выведено в приближении среднего поля на основе метода Кубо, который впервые был использован для модели Изинга [6]. Для модели, рассматриваемой в данной работе, этот метод приводит к уравнению

$$\tau_0 d\mu / dt = -\mu + g(\mu), \quad (6)$$

где функция $g(\mu)$ определена в выражении (3), а τ_0 – масштабный параметр, имеющий размерность времени. В равновесии $d\mu / dt = 0$, и уравнение (6) сводится к уравнению самосогласования (2) для параметра порядка μ . В общем виде решение

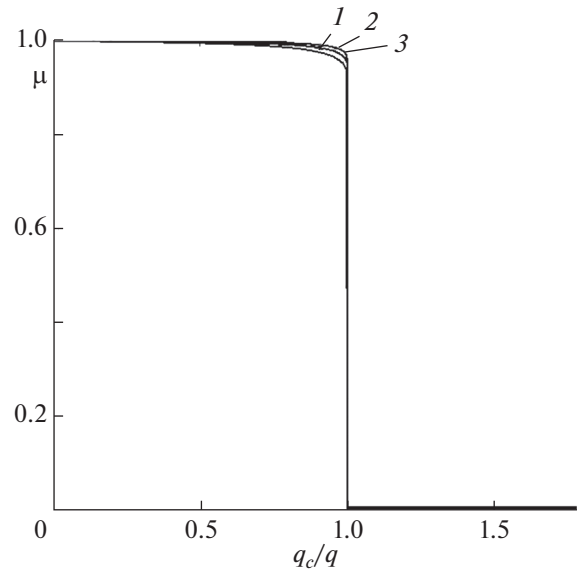


Рис. 2. Зависимости параметра порядка (степени вытянутости цепи) от перенормированного значения коэффициента молекулярного поля $q = V/k_B T$ при заданном значении коэффициента адсорбции $\chi = \Psi/k_B T = 0.2$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) для полимерной цепи с заданным числом мономерных звеньев $L = 800$. q_c – значение параметра q в критической точке.

уравнения (6) находится с помощью метода разделения переменных:

$$t/\tau_0 = \int_{\mu_0}^{\mu} dx / [g(x) - x], \quad (7)$$

где начальное условие $\mu_0 = \mu(t = 0)$. В термодинамическом пределе ($L \rightarrow \infty$) асимптотические законы поведения (3) для функции $g(\mu)$ приводят к закону релаксации для параметра порядка

$$\mu(t) \cong \mu^* + (\mu_0 - \mu^*) \exp(-t/\tau_0), \quad (8)$$

где μ^* – корень решения трансцендентного уравнения самосогласования (2), соответствующий устойчивому состоянию ($[\partial] f(\mu) / \partial \mu = 0$, $[\partial^2 f / \partial \mu^2] < 0$). Если $\mu^* = 0$ (в полностью адсорбированном состоянии), то зависимость (8) сводится к экспоненциальному закону $\mu(t) \cong \mu_0 \exp(-t/\tau_0)$ с временем релаксации τ_0 . В вытянутом состоянии предельное значение $\mu(t \rightarrow \infty) = \mu^* \neq 0$.

Рассчитаны зависимости времен релаксации от длины цепи и энергетических констант взаимодействия с поверхностью и межмолекулярных ориентационных взаимодействий с другими цепями (рис. 3). Для цепей с конечным числом сегментов L обнаружен эффект “критического замедления” [7, 8], заключающийся в резком увеличении времен их релаксации в критической

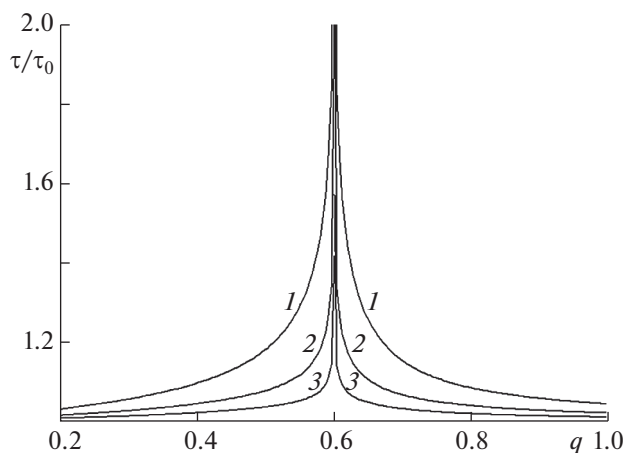


Рис. 3. Зависимости перенормированного времени релаксации τ/τ_0 от коэффициента молекулярного поля $q = V/k_B T$ для цепей с заданным числом мономерных звеньев $L = 100$ (1), 200 (2), 400 (3) и значениями коэффициента адсорбции $\chi = \Psi/k_B T = 0.3$; $\mu_0 = 0.5$.

точке ($q = q_c$). Расчеты показали, что независимо от значения L максимальное значение τ/τ_0 получается при одном и том же значении $q_t \approx 0.6$, как при фазовых переходах 1-го рода. Данный вывод подтверждаются результатами изучения методом броуновской динамики [8] адсорбционно-растягивающего перехода для полимерной цепи, привитой на адгезивную поверхность.

Таким образом, при отрывании достаточно длинной полимерной цепи, находящейся в молекулярном поле других цепей вблизи адсорбируемой поверхности, имеет место обычный фазовый переход 1-го рода, сопровождаемый резким ростом флуктуаций, наличием метастабильных состояний и скачками степени вытянутости, энер-

гии, и теплоемкости цепей. Это отличает его от необычного перехода в обычной модели “липкой ленты” [3], имеющего черты переходов 1 и 2-го рода одновременно. В обеих моделях возможно проследить аналитически, как по мере увеличения числа частиц (звеньев в цепи) в системе формируются скачки, характерные для фазовых переходов.

Данная динамическая модель, как и в работе [3], успешно описывает три различных режима поведения (адсорбированное, вытянутое и критическое) для цепей различной длины. Однако, в ней времена релаксации убывают с ростом длины цепей, а не возрастают, как в модели [8], что можно объяснить большой кооперативностью цепи вследствие самого приближения среднего поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-42-350001-p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez I.C., Fitzpatrick L.E. Physics of polymer surfaces and interfaces. Boston: Butterworth – Heinemann, 1992. P. 3.
2. Karim A., Kumar S. // Polymer surfaces, interfaces and thin films. Singapore: World Sci., 2000. P. 5.
3. Skvortsov A.M., Klushin L.I., Polotsky A.A. et al. // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. № 5. Art. № 031803.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. 5. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 484 с.
5. Максимов А.В., Максимова О.Г., Диордийчук Д.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1182; Maksimov A.V., Maksimova O.G., Diordiichuk D.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 8. P. 1073.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 425 с.
7. Fleury P.A. // Science. 1981. V. 211. № 4478. P. 125.
8. Zhang Sh., Qi Sh., Klushin L.I. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. Art. № 064902.