

接枝梳型高分子的 SCF 理论模拟

蔡 勉, 王罗新*

(武汉纺织大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430200)

摘 要: 利用 Scheutjens-Fleer 自洽场 (SF-SCF) 理论, 对表面接枝梳型高分子的体系进行模拟研究。模拟结果表明, 柔性梳型高分子主链的链段密度分布仅与支链的总链段数有关, 主链随支链链段数目的增加而伸展。当总链段数一定且主链长度相同时, 线性高分子表现出较高的接枝率, 比接枝的梳型高分子具有更大的分子伸展程度与更厚的接枝层。对于线性高分子的接枝层, 提高链长比提高接枝率能得到更厚的接枝层。

关键词: 接枝高分子; 梳型高分子; Scheutjens-Fleer 理论

中图分类号: TQ464.1

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2014)06-0028-04

0 引言

相对于线性高分子, 支化高分子 (梳型高分子、星型高分子、树枝状高分子) 的拓扑结构在理论上更具研究意义。许多研究表明, 溶液中支化高分子的性质明显不同于线性高分子。^[1-3]例如, 梳型高分子在溶液中更显出刚性, 将梳型高分子弯折会导致侧链折叠, 从而产生显著的排斥体积相互作用。

不同分子结构的高分子在材料表面接枝改性中有着广泛的实际应用, 同时, 相关的理论研究也受到了人们重视。Carignano 和 Szleifer^[4]利用平均场理论模拟了具有单一短侧链的梳型高分子, 发现侧链性质与主链有着很大的不同, 主链相对于侧链, 会有更大程度的伸展。Romiszowski 与 Sikorski^[5]利用蒙特卡洛方法模拟了表面接枝星型高分子的体系, 得出了星型高分子比梳型高分子更能使分子伸展的结论。Irvine^[6]利用自洽场理论模拟了表面接枝星型高分子体系, 发现高分子链段的密度分布为抛物线形式, 并且接枝星型高分子比线型高分子有着更好的防污性能。Xu 和 Cao^[7]利用密度泛函理论模拟了表面接枝的支化高分子与纳米粒子的相互作用, 发现支化高分子能使得接枝层厚度提高。

本文利用 Scheutjens-Fleer 自洽场 (SF-SCF) 理论^[8], 对表面接枝梳型高分子的体系进行模拟研究, 主要讨论了接枝的梳型高分子主链与支链的链段密度分布, 比较了接枝线型高分子与梳型高分子在接枝层厚度与链段密度分布上的不同, 研究结果有望对梳型高分子的应用提供理论指导。

1 理论模型

本文仅讨论主链与支链为同类链段的情况。对于梳型高分子, 规定 t 条支链将主链平均分割为 $t+1$ 部分, 主链含有 N 个链段, 则每一部分所含链段数为 $t_m=N/(t+1)$, 支链所含链段数为 t_b 。溶剂化的梳型高分子接枝于一 $\sqrt{L} \times \sqrt{L} \times M$ 格子化空间内, 第 0 层为不可穿透的接枝平面, 为方便计算同时为了囊括接枝高分子的所有构型, 这里选择 $M=N$ 。立方格子模型中, 每个格点均被一个高分子链段或溶剂分子占据, 同时排除真空状态, 即所有格点均被占据。

1.1 链段热力学

对于高分子主链与支链上的任意链段 (平面接枝点处链段除外), 处于空间第 z 层的概率取决于该链段所处位置的势能, 其统计权重符合 Boltzmann 分布。

$$G_i(z) = \exp[-u_i(z)] \quad (1)$$

方程(1)中 $u_i(z)$ 为 i 类型的高分子链段在第 z 层的势能, $i=m$ 表示主链链段, $i=b$ 表示支链链段。

*通讯作者: 王罗新 (1971-), 男, 副教授, 博士后, 研究方向: 高性能纤维材料及应用。

基金项目: 武汉纺织大学研究生创新基金 (20132013)。

$$u_j(z) = \chi_{ij}(\langle \phi_j(z) \rangle - \langle \phi_m(z) \rangle - \langle \phi_b(z) \rangle) + \chi_{si} \delta_i(z) - \log(\phi_j(z)) \quad (2)$$

方程(2)中, 第一项为溶剂化高分子链段与溶剂分子的相互作用能, χ_{ij} 为 Flory-Huggins 参数 (高分子溶液与相应的本体相热力学能的差值), $\phi(z)$ 为 z 层的链段密度, 并引入归一化条件 $\sum_{k=m,b,j} \phi_k(z) = 1$ 。第二项为接枝面对高分子链段与溶剂的竞争吸附势能, 如果 $z \neq 1$, $\delta_i(z) = 0$ 。当接枝面对溶剂分子与高分子链段无选择性吸附时, $\chi_{si} = 0$; 第三项表示高分子链段的剩余体积。

符号 $\langle \phi_i(z) \rangle$ 代表处于 z 层的链段 (或溶剂分子), 周围的第 i 类片段的密度:

$$\langle \phi_i(z) \rangle = \sum_{d=-1,0,1} \lambda_d \phi_i(z+d) \quad (3)$$

方程 (3) 中 d 是链段 s 向 $s+1$ 的取向方向, 一维坐标下, $d=0$ 表示链段 s 与 $s+1$ 处于同一层, $d=1$ 或 -1 表示链段 $s+1$ 处在链段 s 的上层或下层。 λ 为格子模型的连接分数, 立方堆积格子模型中有 $\lambda_{\pm 1} = 1/6$, $\lambda_0 = 4/6$ 。

1.2 第一序列 Markov 链统计

为了描述分子链末端链段处于第 z 层的所有可能的构型统计权重, 本文给出了链段构型及其分布的递推方程。对于梳型高分子, 递推方程中要确立各支链的末端位置与支化点位置。以单一支链梳型高分子为例:

$$G_m[z, s | (z_b, s_b | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] = G_m(z) \{ \lambda_{-1} G_m[z-1, s-1 | (z_b, s_b | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] + \lambda_0 G_m[z, s-1 | (z_b, s_b | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] + \lambda_1 G_m[z+1, s-1 | (z_b, s_b | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] \} \quad (4-1)$$

$$G_b[z_t, s_t | (z_m, s_m | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] = G_b(z) \{ \lambda_{-1} G_b[z_t-1, s_t-1 | (z_m, s_m | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] + \lambda_0 G_b[z_t, s_t-1 | (z_m, s_m | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] + \lambda_1 G_b[z_t+1, s_t | (z_m, s_m | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] \} \quad (4-2)$$

方程 (4) 中 (z_b, s_b) 表示支链的末端处在第 z_b 层; (z_{t1}, s_{t1}) 表示支化点位于第 z_{t1} 层; (z_m, s_m) 表示主链的末端处在第 z_m 层。式 (4-1) 为主链链段的构型递推方程, (4-2) 为支链链段的构型递推方程。符号 $G_m[z, s | s_1]$ 表示 s 长度主链末端链段处于第 z 层的所有梳型高分子构型统计权重之和。对于接枝高分子链, 第一个 s_1 链段必须位于第一层, 而对于自由高分子链, 第一个链段可位于任意层。符号 $G_b[z_t, s_t | s_{t1}]$ 表示 s_t 长度支链末端链段处于第 z_t 层的所有梳型高分子构型统计权重之和。其中支化点链段 s_{t1} 可位于任意位置。根据递推方程定义可得:

$$G_m[z, s | s_1] = \sum_{z_b} \sum_{z_{t1}} G_m[z, s | (z_b, s_b | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] \quad (5-1)$$

$$G_b[z_t, s_t | s_{t1}] = \sum_{z_m} \sum_{z_{t1}} G_b[z_t, s_t | (z_m, s_m | z_{t1}, s_{t1}) | s_1] \quad (5-2)$$

高分子的构型统计分布通过求解递推方程得到, 递推方式可从接枝点链段 (或支化点链段) 到自由末端链段 ($1^{\text{th}}-s^{\text{th}}$), 也可从自由末端链段到接枝点链段 (或支化点链段) ($N^{\text{th}}-1^{\text{th}}$)。

$$G_m[z, 1] = G_m(z) \delta_m(z) \quad (\text{如果 } z \neq 1, \delta_m(z) = 0) \quad (6-1)$$

$$G_i[z, 1] = G_i(z) \quad (6-2)$$

从方程(4)到(6)可以看出, 支化高分子末端链段的统计权重不仅与主链构型有关, 还与支链构型有关。采用第一序列 Markov 统计链模型处理, 该模型属于平均场模型, 其平均场假设为空间内任意格点可被高分子链段占据的概率, 可用该层格点未被占据的分数表示。该体系下第 s 个链段在第 z 层的平均密度可由统计方法求得 (方程 7-1); 通过连接 s 长度的接枝高分子主链构型统计权重与 $N-s$ 长度的自由高分子主链链构型统计权重, 可计算得出主链上第 s 个链段在第 z 层的平均密度 (方程 7-2); 由连接 s_b 长度的自由高分子支链链构型统计权重以及 t_b-s_b 长度的接枝高分子支链链段权重, 可计算得到支链上第 s_b 个链段在第 z 层的平均密度 (方程 8)。

$$\varphi_m(z, s) = \frac{C}{G_m(z)} G_m[z, s | 1] G_m[z, N - s + 1 | N] \quad (7-1)$$

$$\varphi_b(z, s) = \frac{C}{G_b(z)} G_b[z, s | t_1] G_b[z, tb - s + 1 | tb] \quad (7-2)$$

σ 为接枝率, 系数 C 为:

$$C = \sigma / \sum_z G_m[z, N | 1] \quad (8)$$

每层的链段浓度为:

$$\phi_i(z) = \sum_s \phi_i(z, s) \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 主链与支链链段密度分布

首先, 我们分析了接枝率 $\sigma=0.05$ 以及 Theta 溶液条件下, 分别含有两支链和三支链的梳型高分子主链与支链的链段密度分布, 结果如图 1 所示, 其中, 这两类梳型高分子的主链长度均为 $N=25$, 支链的链段总数同为 $N_b=18$ 。由图可见, 在相同接枝率、相同主链长度与支链总数的条件下, 梳型高分子主链链段密度分布与支化度无关。

从图 1 还可以看出, 远离接枝端的支链链段有更宽分布范围。这是由于各支链链段间的排斥体积相互作用使得主链更为伸展, 远离接枝端位置的支链在熵控制下的无规行走导致分布范围拓宽。

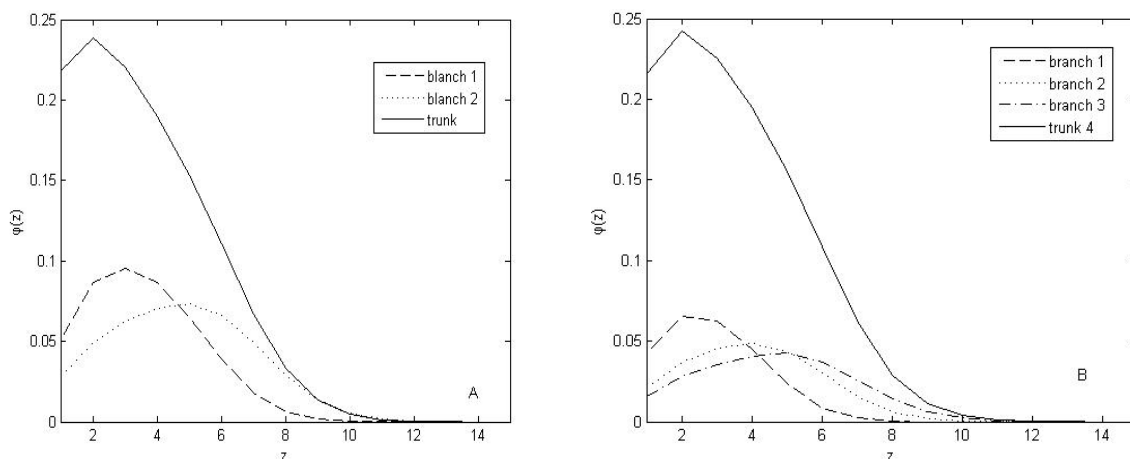


图 1 主链与支链的链段密度分布($\sigma=0.05$, Theta 溶液)

(A) 两支链高分子, 支链长度 $tb=10$, 主链长度 $N=25$ 。(B) 三支链高分子, 支链长度 $tb=6$, 主链长度 $N=25$ 。

2.2 支链长度对主链链段密度的影响

图 2 给出了在接枝率 $\sigma=0.05$, Theta 溶液中含三支链的接枝梳型高分子主链链段密度分布随支链长度的变化。可以看出, 随支链长度的增加, 主链逐渐伸展开来, 这是接枝梳型高分子支链链段之间的相互排斥作用导致的。结合上文(2.1)的结论可知, 其他条件一定时, 全同的柔性梳型高分子主链链段密度分布(主链构型)仅与支链总链段数有关。

2.3 不同类型的接枝高分子层

图 3 给出了不同类型的接枝高分子(梳型高分子与线型高分子), 在总的链段数目相同时(0.215L), 总的链段密度分布。从图中可以看出, 对于柔性梳型高分子均聚物, 若主链链长相同且侧链链段数亦相同时, 梳型高分子的总链段密度分布与支链个数无关。在总链段数相同、主链长相同的情况下, 线性高分子表现出较高的接枝率, 能使高分子更为伸展, 且得到更厚的接枝层。对于接枝线性高分子, 在总的链段数目相同的条件下提高链长比提高接枝率能得到更厚的接枝层。

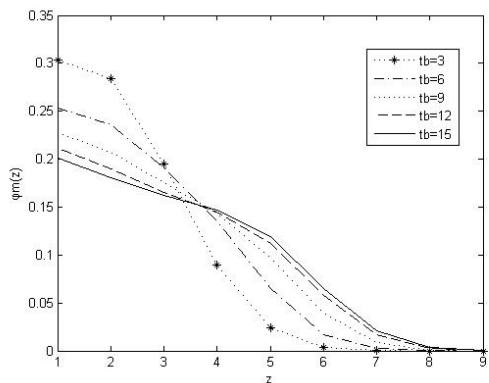


图 2 支链长度对主链链段密度分布的影响。其中, $\sigma=0.05$, Theta 溶液, $N=9$, 三化梳型高分子。

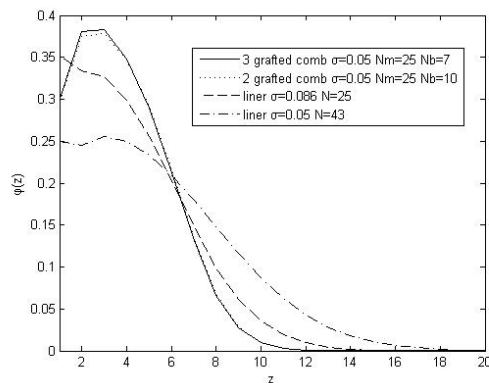


图 3 不同类型接枝高分子总的链段密度分布, 链段总数为 0.215L, Theta 溶液

3 结论

本文利用 SF-SCF 理论, 模拟计算了接枝梳型高分子的主链与支链链段密度分布, 比较了接枝线性与支化高分子链段密度分布与接枝层厚度的不同。所得结论如下:

对于柔性梳型高分子, 主链链段密度分布仅与支链总链段数有关, 主链构型随支链链段数目的增加而伸展, 远离接枝端的支链链段有更宽的范围。当总链段数一定且主链长度相同时, 线性高分子表现出较高的接枝率, 比接枝的梳型高分子具有更大的分子伸展程度与更厚的接枝层。对于线性高分子的接枝层, 提高链长比提高接枝率能得到更厚的接枝层。

参考文献:

- [1] Zhang M, Müller A H E. Cylindrical polymer brushes[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(16): 3461–3481.
- [2] Rathgeber S, Pakula T, Wilk A, et al. Bottle-brush macromolecules in solution: Comparison between results obtained from scattering experiments and computer simulations[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7318–7327.
- [3] Hsu H P, Paul W, Rathgeber S, et al. Characteristic length scales and radial monomer density profiles of molecular bottle-brushes: Simulation and experiment[J]. Macromolecules, 2010, 43(3): 1592–1601.
- [4] Carignano M A, Szleifer I. On the structure and pressure of tethered polymer layers in good solvent[J]. Macromolecules, 1995, 28(9): 3197–3204.
- [5] Romiszowski P, Sikorski A. Properties of star-branched polymer brushes[J]. Journal of chemical information and computer sciences, 2004, 44(2): 393–398.
- [6] Irvine D J, Mayes A M, Griffith-Cima L. Self-consistent field analysis of grafted star polymers[J]. Macromolecules, 1996, 29(18): 6037–6043.
- [7] Xu X, Cao D, Wu J. Density functional theory for predicting polymeric forces against surface fouling[J]. Soft Matter, 2010, 6(19): 4631–4646.
- [8] G. J. Fleer. Polymers at interfaces and in colloidal dispersions[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2010, 159(2): 99–116.

A Self-Consistent Field Theory Approach on the Grafted Comb Polymers

CAI Mian, WANG Luo-xin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: In this work, on the basis of the SF-SCF theory, we simulated the grafted comb polymer. The results showed that the segment density of the soft trunk chain is only relative to the number of branch. The trunk chains stretch with the increase in the segment density of branch chains. Under the condition of the same total segments, the liner polymer appears a larger graft density and shows more stretchable configuration than the comb polymer. As for the grafted linear polymer, in comparison with the enhancement of the graft density, the increase of the chain length can result in a thicker graft layer.

Key words: Colloids Dispersion; Polymer Brushes; Scheutjens-Fleer Theory