

受限于平行界面之间高分子链力学行为的研究*

沈瑜¹ 张朝云² 章林溪^{3**}

(¹浙江大学物理系 杭州 310027) (²宁波大学附属阳明医院 宁波 315400)

(³温州大学物理系 温州 325027)

摘要 采用 PERM (pruned-enriched-rosenbluth method) 算法, 和简立方格点上的自避行走模型, 研究了受限于平行界面之间的星型高分子链和线型高分子链的力学行为, 并将两种结果进行了比较. 模拟结果表明, 如果界面对高分子链存在吸附作用, 界面之间距离 D 的增大需要外力的作用. 如果界面对链没有吸附作用, 则 D 的增大是一个自发的过程, 无需外力的作用. 随着界面间距 D 的增大, 通过计算星型链和线型链的均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 和形状因子 $\langle \delta^* \rangle$, 研究了链尺寸和形状的变化情况. 另外, 为了更细致地了解星型链和线型链的结构及力学行为, 还研究了受限高分子链在平行界面之间的轨链 (train)、环链 (bridge) 和尾链 (tail).

关键词 受限高分子链, 平行界面, 高分子链吸附, PERM 算法

高分子链在溶液、熔体或是固体中的构象已有较成熟的理论和实验工作^[1,2]. 近年来, 受限高分子构象的探索已成为新的热点. 这是因为受限高分子链的构象与许多实际应用密切相关, 如新型高分子合金、高分子对药物释放的控制、高分子对胶体稳定性的影响等. 界面是一种最简单的限制, 将对其附近的高分子产生显著的影响. de Gennes^[3] 最早强调了界面附近的分子链构象问题的重要性, 他首先从理论上猜测长链的链端若与界面有强吸引作用, 则他们在界面上将会富集. 吴大诚等对不同维数下端基附壁的尾型链^[4] 和环型链^[5] 进行了构象统计研究. Casassa^[6,7] 则对无规飞行链和无规飞行星形链在平面壁附近链节的分布分别进行了理论研究.

高分子受限于平行界面之间的构象及动力学行为最近成为了众多理论模拟和实验研究感兴趣的课题, 因为这种现象有着实际的重要性 (如衣料、润滑油、液晶、生物体系等). 许多的理论工作也致力于探索平行界面对其中的高分子体系的尺寸和形状的影响. Erman 和 Monnerie^[8] 研究了单链及多链体系的力与形变的关系. Milchev 和 Binder^[9] 采用 Monte Carlo 方法确定受限了高分子单链的结构和标度关系. Shin 等^[10] 研究了高分子

在界面附近聚集对体系性质的影响. 同样地, 高分子受限于平行界面之间的现象也受到了实验者的关注, 如 Carrion-Vazquez 等^[11] 通过原子力显微镜测出了作用于平行界面的力与两平行界面距离 D 的关系. 我们曾基于简单的二维格点模型对受限于平行界面内的线型链进行了模拟研究^[12], 计算了链的一些结构和热力学参数与界面间的距离 D 的关系. 但是大部分研究或者只是聚焦于线型链, 或者无法计算体系的自由能. 星型和树枝状高分子具有在生物医学和制药学领域广泛应用的潜力, 特别有望成为药物传递系统中微粒的运送者. 为此, 我们采用 PERM (pruned-enriched-rosenbluth method, 剪除富集 rosenbluth 算法) 算法对受限于平行界面之间的星型高分子链和线型高分子链的力学行为进行了研究, 并将两种结果进行了比较.

1 模型与计算

本工作采用三维简立方格点上的自避行走模型, 对受限于平行界面之间的星型高分子链和线型高分子链进行模拟. 两平行界面所处的平面分别为 $z = 0$ 和 $z = D$ 的 xy 平面, 则界面对高分子链的吸附作用能为:

* 2005-12-05 收稿, 2006-01-24 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20274040, 20574052), 教育部“新世纪优秀人才培养计划” (项目号 NCET-05-0538), 浙江省青年人才基金 (基金号 R404047) 和浙江省自然科学基金 (基金号 Y405011) 资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: lxzhang@hzncnc.com

$$V(z_i) = \begin{cases} \epsilon & z_i = 0 \text{ or } z_i = D \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

式中, z_i 为链中第 i 个链单体的 z 坐标, ϵ 为相应的吸附能, 以 $k_B T$ 为单位, D 同时表示两平行界面之间的距离 (以简立方边长为单位, 把自避行走链的链长定义为 1). 这里采用了比较简单的模型, 即不考虑链内部单体之间的相互作用, 我们研究目的是为了研究吸附作用对高分子链构象的影响. 在模拟中, 通过改变 D , 可以通过统计星型链和线型链各结构和热力学参数的变化来研究链的力学行为, 如图 1 所示.

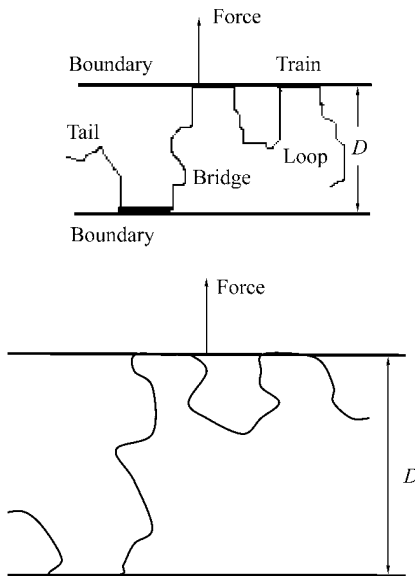


Fig. 1 Sketch map of adsorbed chains confined between two parallel interfaces during the process of tensile elongation with the distance between two parallel interfaces D increasing

在模拟中采用了 PERM 算法^[13], 在三维简立方格点上分别生成星型和线型高分子单链的许多有代表性的构象, 对这些构象进行统计平均可以得到代表整体的统计性质. Grassberger 曾用此算法模拟了柔软的高分子链, 他的结果证明了 PERM 算法对基于立方格点模型上的三维高分子链的模拟是最有效的. 同时, 采用 PERM 算法还可以方便地计算出系统的配分函数:

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (2)$$

$\sum_i$ 即对受限于平行界面之间的链的所有构象的求和. 由于 PERM 算法是采用生成链的方法, 链的第一个单体在平行界面内的位置不同其结果也不. 因此 $\sum_i$ 也就表示在模拟中要考虑链的第一个单体分别在 $z = 0, 1, 2, \dots, D$ 位置时的所有构象. 配分

函数是一个很重要的物理量, 广泛应用于研究系统的热力学性质. 通过它可以计算体系的自由能:

$$A = -k_B T \ln Z \quad (3)$$

这个参数能够提供高分子体系很多热力学信息^[14,15]. 弹性力 F 可以由自由能 A 对拉伸方向上距离的偏导得到:

$$F = \frac{\partial A}{\partial D} \quad (4)$$

根据牛顿第三定律, 这个力也是储存于高分子链中的弹性力. 由于 PERM 算法是在完全算法基础上发展起来的, 因此这里的计算是对高分子单链体系而言. 不过在 Carrion-Vazquez 等^[11]的原子力显微镜实验中也是对单链体系而言, 因此研究高分子单链体系也是有意义的.

2 结果与讨论

2.1 受限高分子链的尺寸大小和形状

通过计算高分子链的均方回转半径可以研究受限于平行界面之间的高分子链尺寸大小的变化情况. 不同链长的星型链和线型链的均方回转半径的特征比 $\langle S^2 \rangle/N$ 随平行界面之间的距离 D 的变化情况如图 2 所示 (链长 $b = 1$). 这里考虑了界面对高分子链有吸附作用 and 没有吸附作用两种情况. 从图中可以看到对这两种情况, 链的均方回转半径在平行界面拉开的过程中有截然不同的表现. 当界面与高分子链存在吸附作用时, 由于链节容易吸附到界面上, 使得高分子链的均方回转半径 $\langle S^2 \rangle/N$ 在总体上随界面间距 D 的增大而增大, 链长不同, $\langle S^2 \rangle/N$ 的增大趋势也稍有不同, 链较长 ($N = 61$) 的星型链和线型链的 $\langle S^2 \rangle/N$ 在界面间距 D 较小时首先有一点减小的趋势, 而对于 $N = 31$ 链的 $\langle S^2 \rangle/N$ 没有这个的趋势. 当界面与高分子链没有吸附作用的时候, 所有链的均方回转半径均随 D 的增大而减小. 图中, 对于链长相同的星型链和线型链, 线型链的 $\langle S^2 \rangle/N$ 普遍比星型链的大. $\langle S^2 \rangle/N$ 的变化反映了链尺寸的变化. 另外, 从图中还可以看到, 无论界面有或是没有吸附作用, 当界面之间的距离 D 增大到一定值时, 星型链和线型链的均方回转半径都基本上保持不变, 说明当间距 D 较大时平行界面对链的限制作用不是很明显.

为了描述链的形状变化, 引用形状参数 $\langle \delta^* \rangle$, 定义如下^[16]:

$$\langle \delta^* \rangle = 1 - 3 \left(\frac{L_1^2 L_2^2 + L_2^2 L_3^2 + L_3^2 L_1^2}{(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2)^2} \right) \quad (5)$$

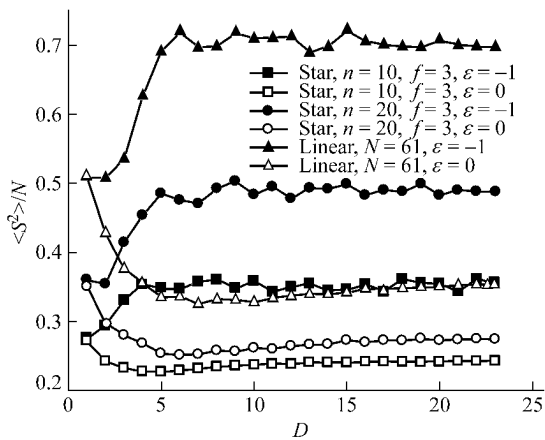


Fig. 2 Mean-square radii of gyration $\langle S^2 \rangle / N$ as a function of D for star polymer chains with the number of monomers $N = nf + 1$ and linear chains with the number of monomers N

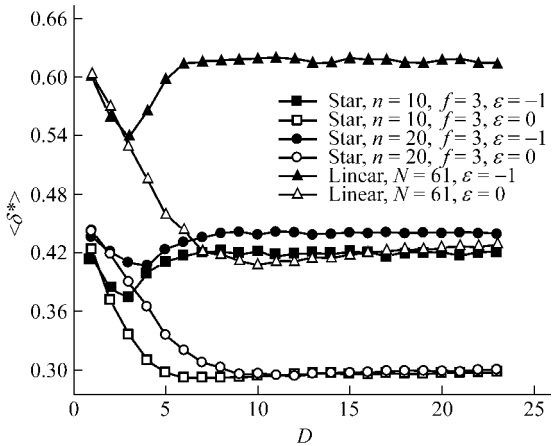


Fig. 3 Shape factor $\langle \delta^* \rangle$ as a function of D for star polymer chains with the number of monomers $N = nf + 1$ and linear chains with the number of monomers N

其中 L_1^2, L_2^2, L_3^2 是回转半径张量的特征值, $\langle \delta^* \rangle$ 的变化范围在 0(对应球状)和 1(对应棒状)之间. $\langle \delta^* \rangle$ 的计算结果如图 3 所示. 界面间距 $D = 1$ 时, 链节不是处于下界面 ($z = 0$) 就是处于上界面 ($z = 1$), 整条链被压缩在平行界面之间. 随着界面间距的增大, 处于有吸附作用的界面之间的星型链和线型链的 $\langle \delta^* \rangle$ 先减小随后增大到确定值不再随 D 的变化而变化, 在对应的每一条 $\langle \delta^* \rangle$ 曲线上都有一个转折点, 说明在拉开平行界面的过程中, 链的形状首先向球形接近, 随着界面间距进一步增大, 高分子链渐渐地脱离了其中一个界面而只受另一个界面的吸附, 因此形状又向棒形靠近. 对于不同链长或不同类型的链, $\langle \delta^* \rangle$ 曲线上转折点的位置也有所不同, 如图 3 所示, 链长较长的链发生 $\langle \delta^* \rangle$ 值转折的 D 值较大, 而对于链长相同的星型链和线型链, 星型链发生 $\langle \delta^* \rangle$ 转折的 D 值较大. 如果界面对高分子链没有吸附作用, 则随着 D 的增大, 高分子链的形状便一直向球形接近到一个确定的形状, 几乎不再随界面间距的增大而变化. 这是因为没有吸附作用的界面对高分子链只有限制空间的作用, 当间距 D 逐渐增大时, 这种限制越来越弱, 只要间距 D 足够大, 处于其中的高分子链就是简单的受限高分子链. 从图中星型链和线型链的 $\langle \delta^* \rangle$ 值还可以看出星型链比线型链更似球形, 更对称.

2.2 受限高分子链的链结构

为了进一步了解高分子链受限于平行界面之间的性质, 还研究了受限链的链结构^[17,18]——轨链(train)、环链(loop)、桥链(bridge)和尾链(tail),

如图1所示. 虽然这些详细的链结构在实验上至今还是无法完全测定的, 但通过对它们的模拟研究能帮助对受限高分子链构象的认识. 分别计算了不同界面间距 D 时这些链结构的平均长度 $\langle \text{train} \rangle$ 、 $\langle \text{loop} \rangle$ 、 $\langle \text{bridge} \rangle$ 和 $\langle \text{tail} \rangle$ (以单体数为单位), 结果见图 4.

图 4(a) 给出了高分子链中轨链的平均长度 $\langle \text{train} \rangle$. 处于有吸附作用的界面之间的高分子链的 $\langle \text{train} \rangle$ 均随 D 的增大而增大到某一个确定的值, 随后基本上就不随界面间距的增大而变化了, 因为这时高分子链渐渐地脱离其中一个界面而只受另一个界面的吸附限制了. 比较图中星型链和线型链的 $\langle \text{train} \rangle$ 值可知, 线型链中轨链这种结构的平均长度比星型链中的长. 对于没有吸附作用的界面, 星型链和线型链均随着界面间距的增大而渐渐脱离两界面的限制成为自由的链, 因此 $\langle \text{train} \rangle$ 的值逐渐减小到 0.

$\langle \text{loop} \rangle$ 表示环链的平均长度. 受限于有吸附作用的平行界面之间的星型链和线型链的 $\langle \text{loop} \rangle$ 的变化趋势与 $\langle \text{train} \rangle$ 的相似, 但在数值上有所差异, 如图 4(b) 所示. 如果平行界面没有吸附作用, 则在拉开平行界面的过程中, 链中环链的平均长度 $\langle \text{loop} \rangle$ 先增大然后又逐渐减小至 0, 当界面间距 D 足够大时, 界面对高分子链的限制作用非常小. 对于链长不同的链, 其 $\langle \text{loop} \rangle$ 由增大到减小的转变点所对应的 D 也不同. 对 $\epsilon = 0$ 的 $\langle \text{loop} \rangle$ 与 D 的关系曲线作拟合, 发现 $\langle \text{loop} \rangle$ 随 D 的减小满足关系式 (从 $\langle \text{loop} \rangle_{\text{max}}$ 开始).

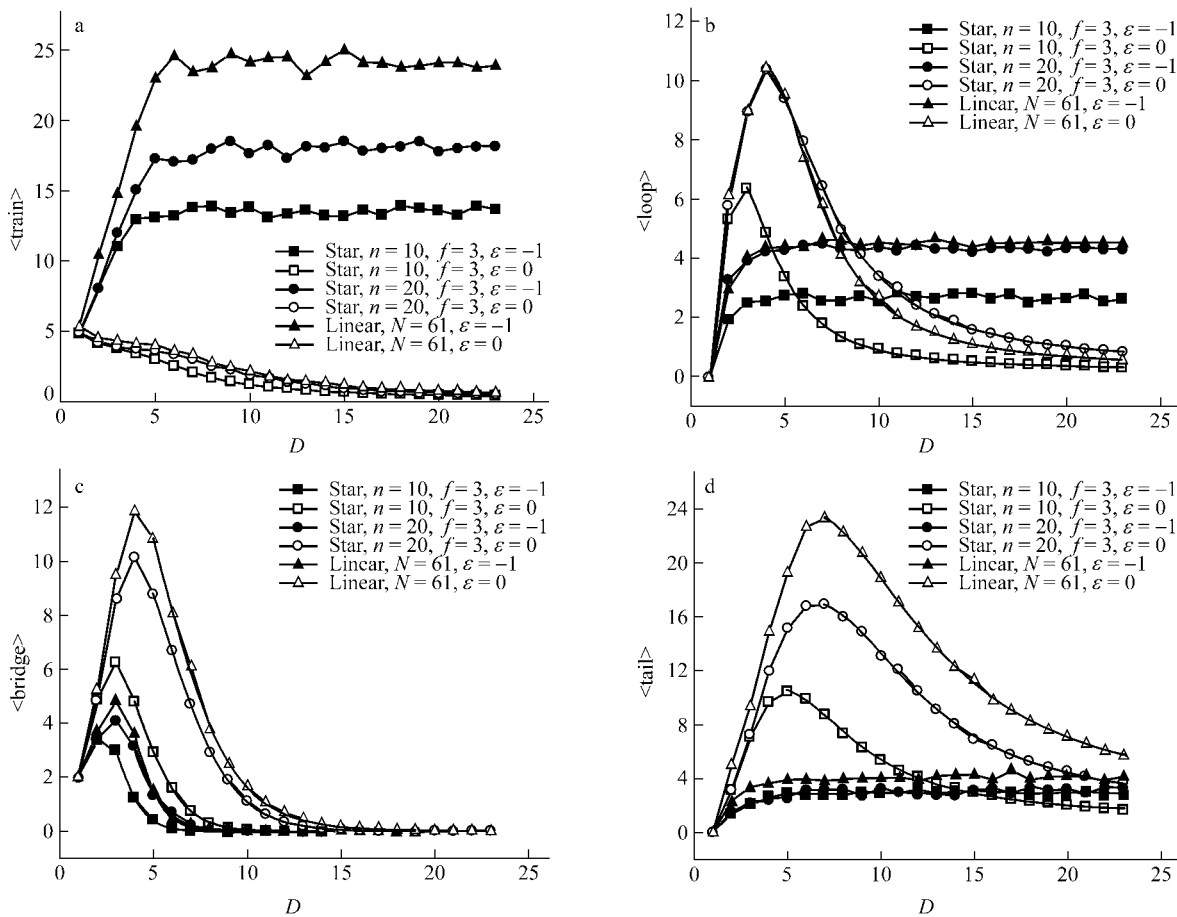


Fig. 4 Average length of chain structures as a function of D for star polymer chains with the number of monomers $N = nf + 1$ and linear chains with the number of monomers N

a) $\langle \text{train} \rangle$; b) $\langle \text{loop} \rangle$; c) $\langle \text{bridge} \rangle$; d) $\langle \text{tail} \rangle$

$$\langle \text{loop} \rangle = y_0 + \frac{A}{(D - x_0)^2 + w^2} \quad (6)$$

并且误差很小, 如对于 $N = 31$ 的星型链, $y_0 = 0.21$, $x_0 = 2.33$, $w = 1.30$, $A = 43.94$. 有了这个关系式, 对其它不同链长的情况便可以作一定的推断.

不同链长的星型链和线型链的桥链结构的平均长度 $\langle \text{bridge} \rangle$ 随界面间距 D 的变化关系如图 4 (c) 所示. 图中界面间距 $D = 1$ 时, 所有链的 $\langle \text{bridge} \rangle$ 均等于 2, 这是符合事实的, 因为 $D = 1$, 链节不是处于下界面就是处于上界面, 因此连接两平行界面之间的桥链的长度必定等于 2 (以单体数为单位). 随着平行界面被拉开, 无论界面有无吸附作用, 其中的高分子链的 $\langle \text{bridge} \rangle$ 都先增大然后又逐渐减小到 0, 但是无吸附作用的界面之间的链的 $\langle \text{bridge} \rangle$ 比有吸附作用的界面间的链的 $\langle \text{bridge} \rangle$ 大, 并且转变点所对应的 D 值也大些. 这可能是因为如果界面对高分子链有吸附作用, 随

着界面被拉开, 链更倾向于吸附到离它更近的一个界面上而较早地与另一个界面疏远, 使得 $\langle \text{bridge} \rangle$ 的最大值较小, 所对应的 D 值也较小. 而如果界面没有吸附作用, 则两界面对链的限制是等价的, 随着 D 的增大, 链慢慢地脱离两界面, $\langle \text{bridge} \rangle$ 的值也就自然降到 0 了. $\langle \text{bridge} \rangle$ 的减小, 又可以用关系式:

$$\langle \text{bridge} \rangle = \frac{A'}{1 + e^{(D - x_0)/D}} \quad (17)$$

来拟合. 如对受限于有吸附作用的平行界面之间的 $N = 31$ 的星型链 ($D \geq 3$), $A' = 6.49$, $x_0 = 2.87$; 对于受限于无吸附作用的平行界面之间的 $N = 31$ 的星型链 ($D \geq 4$), $A' = 8.84$, $x_0 = 4.20$.

星型和线型高分子链中尾链结构的平均长度 $\langle \text{tail} \rangle$ 如图 4 (d) 所示. $D = 1$ 时, 所有链的 $\langle \text{tail} \rangle$ 都等于 0, 因为链节只能处于界面上, 近似二维高分子链. 随着界面间距 D 的增大, 星型链和线型链的 $\langle \text{tail} \rangle$ 的变化趋势与 $\langle \text{loop} \rangle$ (图 4b) 类似, 而在数

值上有所差异。 $\langle \text{tail} \rangle$ 随 D 的减小同样可以用式 (6) 拟合。

通过计算发现上述各种结构的平均长度并非与链长 N 成正比。对轨链、环链、桥链和尾链这些结构的平均长度进行研究,有助于我们更细微地了解受限于平行界面之间的星型和线型高分子链中各种内部构象及其变化情况。

2.3 热力学性质

计算了不同链长的星型链和线型链的每个键的平均自由能 $\langle A \rangle$ ($\langle A \rangle \equiv \frac{A}{N}$), 这里分别考虑了平行界面有吸附作用和没有吸附作用两种情况, 结果如图 5 所示。从图中可以看到, 对于上述两种情况, 链的平均自由能 $\langle A \rangle$ 随界面间距 D 的变化恰好相反。当界面对链节的吸附作用为 $-k_B T$ 时, 星型链和线型链的 $\langle A \rangle$ 均随 D 的增大而增大。当 $D > 5$ 左右时, 链的平均自由能几乎不再随 D 的增大而变化, 由于这时链逐渐地脱离其中一个界面而只受另一界面的作用了, 这与前面

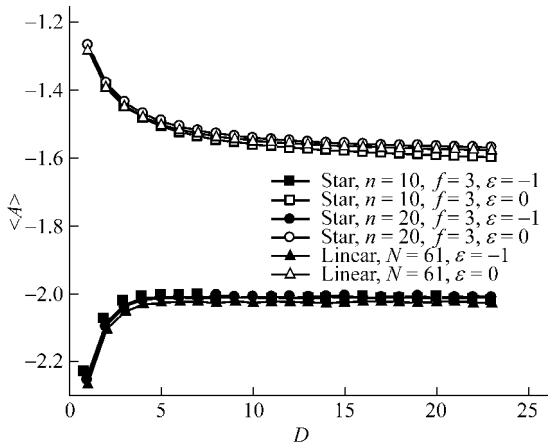


Fig. 5 Free energy per bond $\langle A \rangle$ as a function of D for star polymer chains with the number of monomers $N = nf + 1$ and linear chains with the number of monomers N

的结论都一致。如果界面对高分子链没有吸附作用, 链的平均自由能 $\langle A \rangle$ 则随 D 的增大而逐渐减小, 同样地, 当界面间距 D 大于某个值以后, 链的平均自由能也几乎不再随 D 的增大而变化了, 但是没有吸附作用的平行界面之间的距离 D 对链的影响更为持久, 这从图上可以看出。另外, 从图上还可以看到, 链长不同的星型链和线型链, 其 $\langle A \rangle$ 的数值和变化都没有多大差异, 这可能是因为在我们的模型中没有考虑链节之间更复杂的相互作用的缘故。

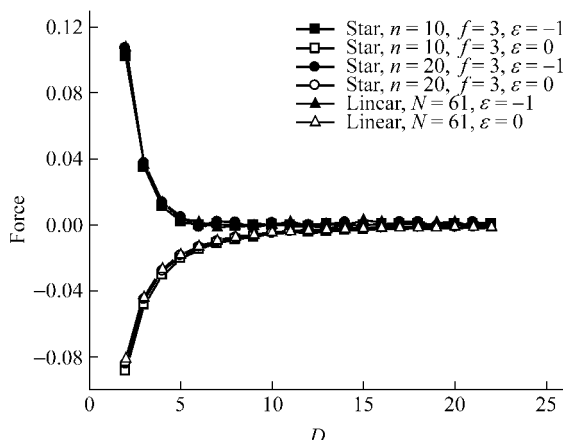


Fig. 6 Elastic force per bond as a function of D for star polymer chains with the number of monomers $N = nf + 1$ and linear chains with the number of monomers N

根据 Helmholtz 自由能的定义, 在恒温过程中体系的 Helmholtz 自由能的减少等于对外作的功。由此从图 6 中了解拉开平行界面所需要的外力及其变化情况。如果界面没有吸附作用, 从图中看到平行界面之间距离 D 的增大是不需要外力作用的, 这是一个自发的过程。而如果界面对其中的高分子链有吸附的作用, 则需要外力作用才能把平行界面拉开, 这个力随着 D 的增大而减小, 当高分子链脱离了其中的一个界面, 这个力便降到了 0。

REFERENCES

- 1 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscience, 1969. 30 ~ 246
- 2 de Gennes P G. The Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1979. 10 ~ 127
- 3 de Gennes P G. Soft Interfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 97 ~ 106
- 4 Tang Bing (唐兵), Chen Feng (陈枫), Wang Luoxin (王罗新), Wu Dacheng (吴大诚). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (2): 306 ~ 308
- 5 Liao Qi (廖琦), Wu Dacheng (吴大诚). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (4): 420 ~ 425
- 6 Casassa E F. Macromolecules, 1984, 17: 601 ~ 604
- 7 Casassa E F. Macromolecules, 1985, 28: 7756 ~ 7763
- 8 Erman B, Monnerie L. Macromolecules, 1997, 30: 5075 ~ 5084

9 Milchev A,Binder K.Eur Phys J B,1998,3 477 ~ 484
10 Shih W Y,Shih W H,Aksay I A. Macromolecules,1990,23 3291 ~ 3296
11 Carrion V M,Oberhauser A F,Fisher T E,Marszalek P E,Li H B,Fernandez J M. Prog Biophysics Molecular Biol,2000,74 63 ~ 91
12 Chen J,Zhang L X. Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects,2005,260 137 ~ 144
13 Grassberger P. Phys Rev E,1997,56 3682 ~ 3693
14 Sun T T,Zhang L X,Chen J,Shen Y. J Chem Phys,2004,120 5469 ~ 5475
15 Shen Y,Zhang L X. J Polym Sci Part B Polym Phys,2005,43 223 ~ 232
16 Jagodzinski O,Eisenriegler E,Kremer K. J Phys I,1992,2 2243 ~ 2279
17 Scheutjens J M H M,Fleer G J. J Phys Chem,1979,83 1619 ~ 1627
18 Sikorski A,Romiszowski P. Acta Physica Polonica B,2005,36 1779 ~ 1789

ELASTIC BEHAVIOR OF POLYMER CHAINS CONFINED IN PARALLEL INTERFACES

SHEN Yu¹, ZHANG Zhaoyun², ZHANG Linxi³

(¹ Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027) (² Yangming Hospital, Ningbo University, Ningbo 315400)

(³ Department of Physics, Wenzhou College, Wenzhou 325027)

Abstract The elastic behaviors of star and linear polymer chains confined in parallel interfaces are investigated using pruned-enriched-rosenbluth method (PERM) based on the self-avoiding walk (SAW) model. The simulation results suggest that if the interfaces have the adsorptive effect on the chains, the accretion of the distance between parallel interfaces D needs acting force; while if the interfaces have no attraction, the accretion of D is a spontaneous process. In our simulation, we calculate the changes of the mean-square radii of gyration $\langle S^2 \rangle$ and the shape factor $\langle \delta^* \rangle$ with D , describing the changes of dimension and shape of the star and linear chains. Additionally, in order to understand the structure and the mechanical behavior in more detail, we also study confined chains of different structure such as train, loop, bridge and tail chains.

Key words Confined polymer chains, Parallel interfaces, Polymer adsorption, PERM method