

浸没于带电纳米粒子溶液中的 聚电解质刷：强拉伸理论*

瞿立建[†]

(防灾科技学院基础部, 三河 065201)

(2020年3月22日收到; 2020年4月25日收到修改稿)

纳米粒子是调控聚电解质刷行为的一种新手段, 聚电解质刷是调控纳米粒子与表面相互作用的一种重要媒介, 本文应用强拉伸理论研究了聚电解质刷浸没于带同种电荷的纳米粒子溶液中的行为. 给出了聚电解质刷、纳米粒子、反离子的密度分布和刷厚度的解析表达式, 基于解析表达式, 得到了体系的特征标度关系. 当纳米粒子浓度 ϕ 较高, 电量 Z 较低时, 纳米粒子可以渗入聚电解质刷内部. 当纳米粒子浓度 ϕ 相对较低, 电量 Z 较高时, 纳米粒子几乎不能渗入刷内部, 但依然可以影响刷的厚度. 在前一种情形下, 刷行为由反离子、纳米粒子的渗透压与链的熵弹性之间的竞争决定, 刷厚度满足的标度关系为 $H \approx (Z\phi)^{-1/3}$; 在后一种情形下, 刷行为由反离子的渗透压与链的熵弹性之间的竞争决定, 刷厚度满足的标度关系为 $H \approx (Z\phi)^{-1}$. 本文还探究了纳米粒子多分散性的效应.

关键词: 聚电解质刷, 强拉伸理论, 标度理论, 纳米粒子

PACS: 82.35.Rs, 82.70.Dd, 82.35.Np

DOI: 10.7498/aps.69.20200432

1 引言

聚电解质为带有电离基团的长链高分子. 将聚电解质接枝到某种基底, 聚电解质链向外伸展, 这样的体系被形象地称为聚电解质刷. 聚电解质刷在过去的几十年里, 不论在实验方面还是在理论方面, 都得到广泛研究^[1-8]. 聚电解质刷最突出的特点是具有丰富的刺激-响应行为, 可以通过改变温度、pH 值、外加盐、电场等来调控聚电解质刷的行为^[9,10], 因此聚电解质刷是构筑智能表面的理想材料. 调控聚电解质刷的一种重要手段是向刷中渗入纳米粒子^[11]. 反过来, 聚电解质刷也可以用于调控纳米粒子与基底的相互作用^[12,13].

纳米粒子可以分散于聚电解质刷中, 以防聚集沉淀, 因此, 聚电解质刷可用作金属催化剂^[14]、蛋

白质^[15]、酶^[16]等各种纳米颗粒的理想载体. 用纳米粒子调控聚电解质刷的性质, 在分子筛^[17]、界面润滑^[18]、燃料电池^[19]等方面有重要潜在应用.

理解渗有纳米粒子的聚电解质刷不仅对于设计新型材料和器件有重要意义, 而且对于理解一些重要的生物过程也至关重要. 真核细胞核孔复合体可看作聚电解质刷, 从核孔运输的球形蛋白质就可看作纳米粒子^[20]. 软骨细胞表面的透明质酸层可看作聚电解质刷, 结合纳米大小的蛋白质或蛋白聚糖, 以调控软骨的力学性质^[21].

渗有纳米粒子的中性高分子刷已经得到广泛且深入的理论研究. 强拉伸理论是研究高分子刷体系的重要框架, 在此框架下, 可以只考虑被强烈拉伸的高分子链的最可几构象, 这样可得到解析结果^[22,23]. Kim 和 O'Shaughnessy^[24]应用强拉伸理论研究了高分子刷渗入纳米粒子后的构型以及纳

* 中国地震局(批准号: 20150112)和国家自然科学基金(批准号: 21504014)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qulijian@cidp.edu.cn

米粒子在刷内的自组织状况. Anton Zilman 与合作者们^[25,26]将强拉伸理论推广至纳米粒子与高分子刷有吸引相互作用的情形,发现纳米粒子是调控高分子刷的有效手段,在适当条件下,会使高分子刷发生一级相变.解析自洽场理论预言与分子模拟结果一致^[27].

渗有纳米粒子的聚电解质刷体系相对中性刷体系多了静电相互作用,体系的行为更加丰富.但是,这个体系理论研究非常不足,目前主要开展的是数值自洽场理论^[15,28].相关文献^[15,28]根据数值结果对非常广泛的参数做了讨论,但显得较为繁复芜杂,因此有必要发展解析的理论,给出体系最基本的性质.本文将在聚电解质刷强拉伸理论^[29–31]基础上讨论带电纳米粒子对聚电解质刷行为的影响.

2 模型和理论

体系示意图如图 1 所示.一平面聚电解质刷,平均每条接枝的聚电解质链占据的面积为 σ .假设链节的 Kuhn 长度 b 与溶液的 Bjerrum 长度 l_B 同数量级,这保证链不被静电相互作用强烈拉伸,仍然保持为柔性链,符合高斯统计.接枝链链长为 N ,溶液中纳米粒子大小为链节大小的 P 倍.接枝链带电分率为 α ,一个纳米粒子所带电量为 Z .本文暂只考虑聚电解质链和纳米粒子的电荷符号相同的情形.假设纳米粒子尺度不太大,与高分子 Kuhn 链节同数量级,这样就不需考虑接枝高分子横向的构象空间,体系各物理量只随到接枝面的距离(设

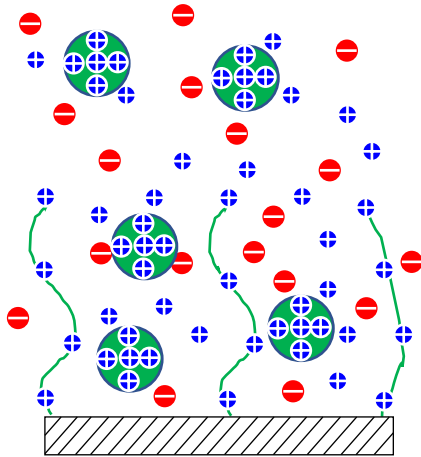


图 1 聚电解质刷浸没于纳米粒子溶液示意图

Fig. 1. Schematic of a polyelectrolyte brush immersed in a nanoparticle solution.

为 z) 变化.设溶液中接枝高分子、纳米粒子、反离子的体积分数分别为 $\phi_N(z)$, $\phi_P(z)$, $\phi_C(z)$,本体溶液中,纳米粒子的体积分数为 Φ ,则反离子体积分数为 $Z\Phi/P$.

聚电解质刷的基本特点是,反离子主要分布于刷内部,刷内部近似是局域电中性的^[30,31].假设聚电解质刷浸没于带电纳米粒子中后,体系依然满足局域电中性近似,即

$$\phi_C(z) = \frac{Z}{P}\phi_P(z) + \alpha\phi_N(z). \quad (1)$$

对于聚电解质刷体系,可略去各组分之间的排除体积相互作用,这样,刷内部自由能 F_{in} 由两部分组成,接枝链的构象熵 F_{conf} 和纳米粒子、反离子的平动熵 F_{trans} , 即

$$F_{in} = F_{conf} + F_{trans}. \quad (2)$$

注意,本文以无规热能 $k_B T$ 作为能量单位.

接枝链的构象熵 F_{conf} 表达式^[29–31]为

$$F_{conf} = \frac{3}{2b^2} \int_0^H dz' g(z') \int_0^{z'} E(z, z') dz, \quad (3)$$

其中 $3E(z, z')/(2b^2)$ 表示接枝链自由末端处于 $z' > z$ 的接枝链受到的拉伸力, $g(z')$ 为接枝链的自由末端的分布,二者分别满足如下约束条件:

$$\int_0^{z'} \frac{1}{E(z, z')} dz = N, \quad (4)$$

$$\int_0^H g(z) dz = 1. \quad (5)$$

$E(z, z')$ 和 $g(z')$ 与高分子密度分布有如下关系^[29–31]:

$$\phi_N(z) = \frac{b^3}{\sigma} \int_0^H \frac{g(z')}{E(z, z')} dz'. \quad (6)$$

刷内自由能各组分的平动熵部分 F_{trans} 为

$$F_{trans} = \frac{\sigma}{b^3} \int_0^H f_{trans}[\phi_N(z), \phi_P(z)] dz, \quad (7)$$

其中能密度 $f_{trans}[\phi_N(z), \phi_P(z)]$ 为

$$f_{trans} = \phi_C(z) \ln \phi_C(z) + \frac{\phi_P(z)}{P} \ln \phi_P(z). \quad (8)$$

本体溶液中自由能为

$$F_{bulk} = \frac{\sigma}{b^3} \int_H^\infty f_{bulk}[\Phi] dz, \quad (9)$$

其中 $f_{bulk}[\Phi]$ 为本体溶液中自由能密度:

$$f_{bulk} = \frac{\Phi}{P} \ln \Phi + \frac{Z\Phi}{P} \ln \frac{Z\Phi}{P}. \quad (10)$$

根据高分子刷强拉伸自洽场理论, 链的局域拉伸函数 $E(z, z')$ 与体系的相互作用形式无关^[29–31]:

$$E(z, z') = \frac{\pi}{2N} \sqrt{z'^2 - z^2}. \quad (11)$$

接枝链密度分布满足如下关系:

$$\frac{\partial f_{\text{trans}}}{\partial \phi_{\text{N}}(z)} = \frac{H^2 - z^2}{H_0^2}, \quad (12)$$

其中 $H_0 = \sqrt{8\alpha/(3\pi^2)}Nb$, 刷的厚度 H 由 $\phi_{\text{N}}(z)$ 满足的如下约束条件决定:

$$\sigma \int_0^H \phi_{\text{N}}(z) dz = Nb^3. \quad (13)$$

纳米粒子分布由下式得到:

$$\frac{\partial f_{\text{trans}}}{\partial \phi_{\text{P}}(z)} = \frac{\partial f_{\text{bulk}}}{\partial \phi_{\text{P}}(z)}. \quad (14)$$

由 (8) 式、(10) 式、(12) 式—(14) 式得高分子和纳米粒子的密度分布分别为:

$$\phi_{\text{N}}(z) = \frac{Z\Phi}{P\alpha} \left\{ \exp\left[\frac{H^2 - z^2}{H_0^2}\right] - \exp\left[\frac{Z(z^2 - H^2)}{H_0^2}\right] \right\}, \quad (15)$$

$$\phi_{\text{P}}(z) = \Phi \exp\left[\frac{Z(z^2 - H^2)}{H_0^2}\right]. \quad (16)$$

将 (15) 式代入 (13) 式, 得刷厚度 H 满足如下方程:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\gamma = e^{h^2} \text{Erf}(h) - \frac{e^{-Zh^2}}{\sqrt{Z}} \text{Erfi}(\sqrt{Z}h), \quad (17)$$

其中 $\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ 为误差函数, $\text{Erfi}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt$ 为虚误差函数, $h = H/H_0$, 而 $H_0 = Nb\sqrt{8\alpha/(3\pi^2)}$ 为聚电解质刷在未渗入纳米粒子时刷的方均厚度,

$$\gamma = \frac{\alpha P N b^3}{\sigma H_0 Z \Phi}. \quad (18)$$

可见, γ 为接枝链电离的反离子与纳米粒子反离子体积分数之比.

方程 (17) 的解如图 2 所示, 注意, 图中为双对数坐标. 当 $\gamma > 1$, 即纳米粒子浓度很低时, 各曲线叠加在一起, 说明此时纳米粒子电量对刷的性质无影响. 当 $\gamma < 1$ 时, 对于带电量比较小的纳米粒子, 有 $h \approx \gamma^{1/3}$, 但对于带电量比较大的纳米粒子, 刷厚度有两个特征行为, 随着 γ 的减小, 先逐渐呈现出 $h \approx \gamma$ 的关系, 之后过渡到 $h \approx \gamma^{1/3}$ 的关系.

刷内纳米粒子平均体积分数为

$$\bar{\phi}_{\text{P}} = \frac{1}{H} \int_0^H \phi_{\text{P}}(z) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Phi}{\sqrt{Z}h} e^{-Zh^2} \text{Erfi}(\sqrt{Z}h), \quad (19)$$

刷内反离子平均体积分数为

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_{\text{C}} &= \frac{1}{H} \int_0^H \phi_{\text{C}}(z) dz \\ &= \frac{1}{H} \int_0^H \left[\frac{Z}{P} \phi_{\text{P}}(z) + \alpha \phi_{\text{N}}(z) \right] dz \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{Z\Phi}{Ph} e^{h^2} \text{Erf}(h). \end{aligned} \quad (20)$$

以上即是聚电解质刷渗入带同种电荷的纳米粒子的解析自洽场理论结果.

下面分析自洽场结果 (17) 式、(19) 式和 (20) 式在一些极限情形下的渐近行为, 以期获得图 2 呈现出的标度关系, 从而理解其中的物理图象.

当 $P = 1, Z = 1$ 时, 结果回归到加盐刷情形^[30,31].

当 $\Phi \rightarrow 0$ 时, 由 (18) 式知, $\gamma \gg 1$, 由 (17) 式知, $h \gg 1$, 由 (17) 式得:

$$h \approx \sqrt{\ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\gamma\right)}, \quad (21)$$

这正是未添加纳米粒子时聚电解质刷的行为^[30,31], 符合直觉. 此时 h 发散, 表征刷厚度的合适的量是方均根刷厚度 H_{rms} , 结果为^[30,31]

$$H_{\text{rms}} \approx \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{3}} Nb. \quad (22)$$

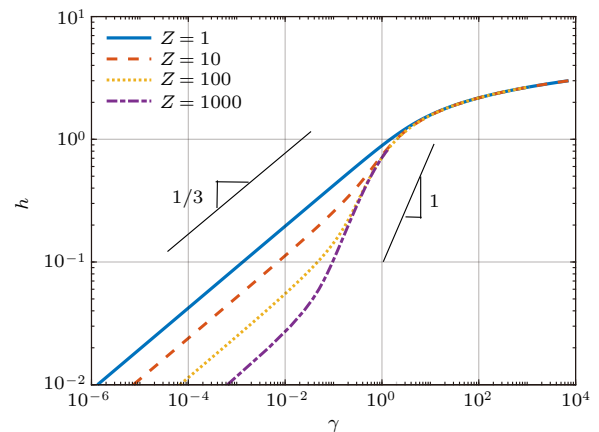


图 2 刷厚度 h 与接枝链电离的反离子与纳米粒子反离子体积分数之比 γ 之间的关系. 图中所标注的 Z 为纳米粒子电量

Fig. 2. Dependence of brush thickness h on the ratio of the concentrations of counterions dissociated from the grafted chains and that dissociated from the nanoparticles. The indicated Z is the quantity of the charge beard by the nanoparticle.

由 (17) 式和 (18) 式知, 当纳米粒子浓度非常高时, $\gamma \ll 1$, 刷约化厚度 $h \ll 1$.

当 $h \ll Z^{-1/2} \ll 1$ 时, 将 (17) 式右边展开, 只保留一项, 整理得:

$$h \approx \left[\frac{3\gamma}{2(1+Z)} \right]^{1/3}, \quad (23)$$

即

$$H \approx Nb \sqrt{\frac{8\alpha}{3\pi^2}} \left[\frac{3\gamma}{2(1+Z)} \right]^{1/3}. \quad (24)$$

由 (19) 式和 (20) 式得此时刷内纳米粒子和反离子的平均浓度分别为:

$$\bar{\phi}_p \approx \Phi \left(1 - \frac{2Zh^2}{3} + \frac{4Z^2h^4}{15} \right), \quad (25)$$

$$\bar{\phi}_c \approx \frac{Z\Phi}{P} \left(1 + \frac{2h^2}{3} + \frac{4h^4}{15} \right). \quad (26)$$

可见, 有相当部分的纳米粒子渗透于刷内.

受聚电解质刷标度理论启发^[32], 刷的性质由纳米粒子及反离子的渗透压和链的熵弹性来决定, 由 (25) 式和 (26) 式知, 平均单根链所受的渗透压力为

$$f_{\text{osm}} \approx \sigma b^3 \left[\frac{\bar{\phi}_p - \Phi}{P} + \left(\bar{\phi}_c - \frac{Z\Phi}{P} \right) \right] \\ \approx \sigma b^3 h^4 \Phi \frac{Z(1+Z)}{P}, \quad (27)$$

链的熵弹性力为

$$f_{\text{conf}} \approx \frac{H}{Nb^2}. \quad (28)$$

由 $f_{\text{osm}} \approx f_{\text{conf}}$ 及 (18) 式, 可得 (23) 式和 (24) 式 (不计系数).

对于 (17) 式, 当 $Z^{-1/2} \ll h \ll 1$ 时, 可将 (17) 式第二项略去, 将第一项对 h 展开至 h 的一阶项, 整理得

$$h \approx \gamma, \quad (29)$$

即

$$H \approx Nb \sqrt{\frac{8\alpha}{3\pi^2}} \gamma. \quad (30)$$

刷内纳米粒子和反离子的平均浓度分别为

$$\bar{\phi}_p \approx 0, \quad (31)$$

$$\bar{\phi}_c \approx \frac{Z\Phi}{P} \left(1 + \frac{2h^2}{3} \right). \quad (32)$$

可知, 刷内几乎没有纳米粒子分布, 而是有相当浓

度的反离子分布.

此时, 反离子渗透压力为透压力为

$$f_{\text{osm}} \approx \sigma b^3 \left[\frac{\bar{\phi}_p - \Phi}{P} + \left(\bar{\phi}_c - \frac{Z\Phi}{P} \right) \right] \\ \approx \sigma b^3 h^2 \frac{Z\Phi}{P}, \quad (33)$$

它与链的熵弹性力 (28) 式平衡, 可得 (29) 式和 (30) 式 (不计系数).

另外, 还有一个状态是以上理论所得不到的. 当接枝密度或纳米粒子浓度非常高时, 各组分之间的排除体积相互作用占据主导地位, 此时刷表现出类似中性刷的行为, 刷厚度与排除体积 v 和接枝密度 $1/\sigma$ 之间标度关系为

$$H \approx Nb \left(\frac{v}{\sigma b} \right)^{1/3}. \quad (34)$$

以上所讨论的典型的标度关系可总结在图 3 中. 刷厚度标注在图上 (略去了所有系数, 并认为 $Z \gg 1$). 当纳米粒子浓度很低 (γ 较大) 时, 纳米粒子对聚电解质刷状态无影响. 随着纳米粒子浓度逐渐增大, 纳米粒子开始对聚电解质刷产生影响, 典型的影响方式有两种. 当纳米粒子带电量较低时, 纳米粒子在熵的驱动下, 可渗入聚电解质刷, 纳米粒子和反离子的渗透压与刷中的高分子链的熵弹性竞争, 决定刷的行为. 当纳米粒子带电量较大时, 纳米粒子与接枝链之间有强烈的静电排斥作用, 不再能渗入聚电解质刷, 但纳米粒子电离的反离子影响体系的反离子的渗透压, 进而影响刷的行为. 虚线将纳米粒子渗入区和无渗入区分成两部分, 左边为类中性刷区, 右边为聚电解质刷区.

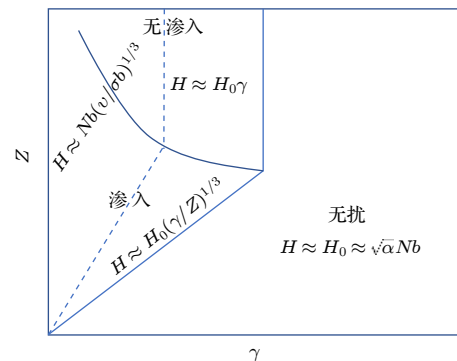


图 3 浸没于纳米粒子溶液中的聚电解质刷标度关系示意图

Fig. 3. The scaling-type diagram of a polyelectrolyte brush loaded with nanoparticles.

3 多分散纳米粒子

真实体系中多分散性总是难免的,有必要讨论一下带电纳米粒子大小的多分散性效应. 假设体系中有 j 种大小的纳米粒子, 纳米粒子大小为 $b^3 P_i (i = 1, 2, \dots, j)$, 体积分数分布为 $\phi_{P_i}(z)$, 各纳米粒子带电量 $Z_i (i = 1, 2, \dots, j)$ 与大小成正比, 比例系数为 $\alpha_P = Z_i/P_i$, 本体中各种大小的纳米粒子的体积分数分别为 $\Phi_i (i = 1, 2, \dots, j)$, 则本体中纳米粒子总的体积分数为

$$\Phi = \sum_{i=1}^j \Phi_i, \quad (35)$$

平均大小

$$\bar{P} = \frac{\Phi}{\sum_{i=1}^j \frac{\Phi_i}{P_i}}. \quad (36)$$

在多分散体系中, (8) 式和 (10) 式分别变为:

$$f_{\text{trans}} = \phi_C(z) \ln \phi_C(z) + \sum_{i=1}^j \frac{\phi_{P_i}(z)}{P_i} \ln \phi_{P_i}(z), \quad (37)$$

$$f_{\text{bulk}} = \sum_{i=1}^j \frac{\Phi_i}{P_i} \ln \Phi_i + \alpha_P \sum_{i=1}^j \Phi_i \ln \left(\alpha_P \sum_{i=1}^j \Phi_i \right). \quad (38)$$

根据强拉伸理论, 有

$$\frac{\partial f_{\text{trans}}}{\partial \phi_N(z)} = \Lambda - \frac{3\pi^2}{8N^2 b^2} z^2, \quad (39)$$

$$\frac{\partial f_{\text{trans}}}{\partial \phi_{P_i}(z)} = \frac{\partial f_{\text{bulk}}}{\partial \phi_{P_i}(z)}. \quad (40)$$

根据前文对单分散纳米粒子体系的分析方法, 得多分散纳米粒子体系下, 接枝聚电解质和纳米粒子分布分别为:

$$\phi_N(z) = \sum_{i=1}^j \frac{\alpha_P \Phi_i}{\alpha} \left\{ \exp \left[\frac{H^2 - z^2}{H_0^2} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_P P_i (z^2 - H^2)}{H_0^2} \right] \right\}, \quad (41)$$

$$\phi_{P_i}(z) = \sum_{i=1}^j \Phi_i \exp \left[\frac{\alpha_P P_i (z^2 - H^2)}{H_0^2} \right]. \quad (42)$$

假设纳米粒子的大小为连续分布, 分布函数为 $W(P)$, 且满足归一化条件, $\int W(P) dP = 1$, (41) 式和 (42) 式可分别变为:

$$\phi_N(z) = \frac{\alpha_P \Phi}{\alpha} \left(\exp \left[\frac{H^2 - z^2}{H_0^2} \right] - \frac{1}{\bar{P}} \int \exp \left[\frac{\alpha_P P (z^2 - H^2)}{H_0^2} \right] W(P) P dP \right), \quad (43)$$

$$\phi_P(z) = \frac{\Phi}{\bar{P}} \int \exp \left[\frac{\alpha_P P (z^2 - H^2)}{H_0^2} \right] W(P) P dP. \quad (44)$$

将 (43) 式代入 (13) 式, 得

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \gamma' = e^{h^2} \text{Erf}(h) - \frac{1}{\bar{P}} \int dP W(P) \times \sqrt{\frac{P}{\alpha_P}} e^{-\alpha_P P h^2} \text{Erfi}(\sqrt{\alpha_P P} h), \quad (45)$$

其中 γ' 为接枝链电离的反离子与纳米粒子反离子体积分数之比,

$$\gamma' = \frac{\alpha N b^3}{\sigma H_0 \alpha_P \Phi}. \quad (46)$$

刷内纳米粒子平均体积分数为

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_P &= \frac{1}{H} \int dP \int_0^H \phi_P(z) dz \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Phi}{\sqrt{\alpha_P \bar{P}}} \int dP W(P) \sqrt{P} e^{-\alpha_P P h^2} \\ &\quad \times \text{Erfi}(\sqrt{\alpha_P P} h). \end{aligned} \quad (47)$$

刷内反离子平均体积分数为

$$\bar{\phi}_C = \frac{1}{H} \int_0^H \phi_C(z) dz = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha_P \Phi}{h} e^{h^2} \text{Erf}(h). \quad (48)$$

下面依照前一节的论证方法, 讨论两个极端情形.

如果 $W(P)$ 使得 $h \ll (\alpha_P P)^{-1/2} \ll 1$ 成立, 将 (45) 式右边展开至 h 的一阶项, 可得:

$$h \approx \left[\frac{3\gamma'}{2(1 + \alpha_P \bar{P}^2/\bar{P})} \right]^{1/3}, \quad (49)$$

即

$$H \approx N b \sqrt{\frac{8\alpha}{3\pi^2}} \left[\frac{3\gamma'}{2(1 + \alpha_P \bar{P}^2/\bar{P})} \right]^{1/3}. \quad (50)$$

此时刷内纳米粒子和反离子的平均浓度分别为:

$$\bar{\phi}_P \approx \frac{\Phi}{\bar{P}} \left(\bar{P} - \frac{2\alpha_P \bar{P}^2 h^2}{3} + \frac{4\alpha_P^2 \bar{P}^3 h^4}{15} \right) \approx \Phi, \quad (51)$$

$$\bar{\phi}_C \approx \alpha_P \Phi \left(1 + \frac{2h^2}{3} + \frac{4h^4}{15} \right), \quad (52)$$

其中, 纳米粒子大小的 n 阶矩定义为

$$\overline{P^n} = \int dP W(P) P^n.$$

从 (51) 式可知, 此时, 纳米粒子显著渗入刷内. 将 (49) 式、(50) 式—(52) 式与单分散纳米粒子情形下的结果 (23) 式—(26) 式比较, 发现它们在形式上是类似的, 单分散纳米粒子情形下的结果中 P^n 替换为 $\overline{P^{n+1}}/\overline{P}$, 即得多分散纳米粒子情形下的结果.

比较多分散纳米粒子情形下刷的厚度 (49) 式, 与纳米粒子大小为 $P = \overline{P}$ 的单分散结果 (23) 式, 多分散性可额外降低刷的厚度. 因此, 纳米粒子多分散度 (一般用重均大小和数均大小之比 $\sqrt{\overline{P^2}}/\overline{P}$ 来表征) 也是控制刷厚度的一个因素, 只是纳米粒子一经制备出, 多分散度不能再改变.

如果分布函数 $W(P)$ 使得 $(\alpha_p P)^{-1/2} \ll h \ll 1$, 下面将可以看到, 纳米粒子几乎不能渗入聚电解质刷内. 此时, 刷的厚度

$$h \approx \gamma', \quad (53)$$

$$H \approx Nb \sqrt{\frac{8\alpha}{3\pi^2}} \gamma'. \quad (54)$$

刷内纳米粒子和反离子的平均浓度分别为:

$$\overline{\phi}_p(z) \approx 0, \quad (55)$$

$$\overline{\phi}_c(z) \approx \alpha_p \Phi \left(1 + \frac{2h^2}{3} \right). \quad (56)$$

(53) 式—(56) 式与相应的单分散情形下的结果 (29) 式—(32) 式完全一致. 这不令人感到意外, 此时, 纳米粒子几乎不能进入刷内部, 纳米粒子大小不是影响体系的主要因素.

需要指出的是, 这两种极限情形对分布函数提出了特别的要求, 这在实验上不容易控制, 因此, 在通常的实验条件下, 应用 (43) 式—(45) 式来解释或拟合实验结果. 反过来说, 如果实验能很好地控制多分散性, 多分散性也可以做为调控体系行为的一个因素.

4 结 论

本文用解析的强拉伸理论研究了处于纳米粒子溶液中的聚电解质刷的行为, 得到了各组分的密度分布和刷厚度的一般公式. 进一步分析表明, 控制刷行为的主要参数是纳米粒子所带的电量和接枝链的反离子与本体中纳米粒子的反离子浓度之

比. 发现两个特征标度状态, 即纳米粒子渗入态和无纳米粒子渗入态, 主要结果总结在图 2 中. 当纳米粒子的总电量不太大时, 纳米粒子和反离子会渗入刷内, 它们的渗透压与接枝链的熵弹性相平衡, 决定聚电解质刷的整体行为. 当纳米粒子的总电量比较大时, 几乎无纳米粒子进入聚电解质刷, 聚电解质刷的行为由反离子渗透压与接枝链的熵弹性相平衡而确定. 得到了这两种特征状况的标度关系.

本文还将强拉伸理论推广至多分散性纳米粒子的情况, 给出了多分散性效应的解析结果, 发现多分散的纳米粒子的平均链长及链长的各阶矩和自由链的总浓度是影响聚电解质刷行为的主要因素. 纳米粒子渗入态, 纳米粒子大小多分散性使刷厚度进一步降低. 无纳米粒子渗入态, 纳米粒子大小多分散性对体系无显著影响, 此时, 体系的重要影响因素是纳米粒子浓度和带电量. 结果显示, 多分散性有可能作为调控聚电解质刷状态的一种手段.

为得到解析结果, 本文采用了局域电中性近似, 这一近似对于链长较短、接枝密度较低的聚电解质刷将不成立. 本文的理论只适用于体积很小的纳米粒子, 当纳米粒子体积比较大时, 接枝链的横向构象必须予以考虑^[24]. 数值自洽场理论可以处理这两种情形.

参考文献

- [1] Ballauff M, Borisov O V 2006 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11** 316
- [2] Toomey R, Tirrell M 2008 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59** 493
- [3] Rütke J, Ballauff M, Biesalski M, Dziezok P, Gröhn F, Johannsmann D, Houbenov N, Hugenberg N, Konradi R, Minko S, Motornov M, Netz R R, Schmidt M, Seidel C, Stamm M, Stephan T, Usov D, Zhan H 2004 *Adv. Polym. Sci.* **165** 79
- [4] Naji A, Seidel C, Netz R R 2006 *Adv. Polym. Sci.* **198** 149
- [5] Guenoun P 2011 *Polyelectrolyte Brushes: Twenty Years After*. In *Functional Polymer Films* (Weinheim: Wiley-VCH) pp219–237
- [6] Das S, Banik M, Chen G, Sinha S, Mukherjee R 2015 *Soft Matter* **11** 8550
- [7] Willott J D, Murdoch T J, Webber G B, Wanless E J 2017 *Prog. Polym. Sci.* **64** 52
- [8] Chen T, Ferris R, Zhang J, Ducker R, Zauscher S 2010 *Prog. Polym. Sci.* **35** 94
- [9] Zoppe J O, Ataman N C, Mocny P, Wang J, Moraes J, Klok H A 2017 *Chem. Rev.* **117** 1105
- [10] Santos D E S, Li D, Ramstedt M, Gautrot J E, Soares T A 2019 *Langmuir* **35** 5037
- [11] Yenice Z, Schön S, Bildirir H, Genzer J, von Klitzing R 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 10348
- [12] Christau S, Möller T, Yenice Z, Genzer J, von Klitzing R

- 2014 *Polymers* **6** 1877
- [13] Christau S, Möller T, Yenice Z, Genzer J, von Klitzing R 2014 *Langmuir* **30** 13033
- [14] Zhu Y, Chen K, Wang X, Guo X 2012 *Nanotechnology* **23** 265601
- [15] Su X, Lei Q, Ren C 2015 *Chin. Phys. B* **24** 113601
- [16] Koenig M, König U, Eichhorn K J, Müller M, Stamm M, Uhlmann P 2019 *Front Chem.* **7** 101
- [17] Kowalczyk S W, Kapinos L, Blosser T R, Magalhães T, van Nies P, Lim R Y, Dekker C 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 433
- [18] Senaratne W, Andruzzi L, Ober C K 2005 *Biomacromolecules* **6** 2427
- [19] Bai H, Zhang H, He Y, Liu J, Zhang B, Wang J 2014 *J. Membr. Sci.* **454** 220
- [20] Eisele N B, Frey S, Piehler J, Görlich D, Richter R P 2010 *EMBO Rep.* **11** 366
- [21] Hardingham T, Muir, Biochim H 1972 *Biophys. Acta* **279** 401
- [22] Milner S T, Witten T A, Cates M E 1988 *Macromolecules* **21** 2610
- [23] Zhulina E B, Priamitsyn V A, Borisov O V 1989 *Polym. Sci. USSR* **31** 205
- [24] Kim J U, O'Shaughnessy B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 238301
- [25] Opferman M G, Coalson R D, Jasnow D, Zilman A 2012 *Phys. Rev. E* **86** 031806
- [26] Gu C, Coalson R D, Jasnow D, Zilman A 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 6425
- [27] Ozmaian M, Jasnow D, Eskandari Nasrabad A, Zilman A, Coalson R D 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 024902
- [28] Szleifer I 1997 *Biophys. J.* **72** 595
- [29] Zhulina E B, Borisov O V 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 5952
- [30] Zhulina E B, Borisov O V, Birshtein T M 1992 *J. Phys. II France* **2** 63
- [31] Israels R, Leermakers J F A M, Fleer G J, Zhulina E B 1994 *Macromolecules* **27** 3249
- [32] Borisov O V, Zhulina E B, Birshtein T M 1994 *Macromolecules* **27** 4795

Analytical strong-stretching theory of polyelectrolyte brushes loaded with charged nanoparticles*

Qu Li-Jian[†]

(*Department of Fundamental Sciences, Institute of Disaster Prevention, Sanhe 065201, China*)

(Received 22 March 2020; revised manuscript received 25 April 2020)

Abstract

Nanoparticles can be used to tune the properties of polyelectrolyte brushes, and polyelectrolyte brushes can be used to control the interaction between nanoparticles and substrates. In the present paper, we investigate the polyelectrolyte brushes immersed in a nanoparticle solution within the analytical strong-stretching theoretical framework. The theoretical model does not take the excluded volume interaction between any two components into account. When there is no nanoparticle loaded, the polyelectrolyte brush is assumed to be an osmotic brush. Local electroneutral approximation is assumed to be still valid after the nanoparticles have been loaded. The loaded nanoparticles are not big enough to deform the grafted polyelectrolyte chains laterally. Analytical formulae for density profiles of each component and brush thickness are derived. The loaded nanoparticles always compress the polyelectrolyte brush. By analyzing the limiting case, a scaling-type diagram for behaviors of the nanoparticle-loading polyelectrolyte brush is constructed. Two characteristic nanoparticle controlling regimes are shown. When the charge of the nanoparticle, Z , is not very large, charged nanoparticles penetrate into the brush and the brush thickness is scaled by $H \sim (Z\Phi)^{-1/3}$, where Φ is the nanoparticle volume fraction. When the nanoparticle charge Z is large enough, nanoparticles are mainly distributed outside the brush and the brush thickness is scaled by $H \sim (Z\Phi)^{-1}$. In the former case, the Coulombic repulsion between the grafted polyelectrolyte chains is screened by the counterions and the nanoparticles, and the brush behavior is determined by the balance between the chain elasticity and the osmotic pressure of the counterions and the nanoparticles. In the latter case, the electrostatic screening is executed by the counterions, and the chain elasticity is balanced by the osmotic pressure of the counterions. The two regimes are divided into subregimes which are dominated respectively by electrostatic or non-electrostatic interaction. The effects of size polydispersity of the nanoparticles are also investigated. It is found that the behaviors of the grafted polyelectrolyte chains are mainly determined by the ratio between the first two moments of the nanoparticle size distribution function. The polyelectrolyte brush is compressed more by the polydisperse nanoparticles than by the monodisperse ones. Possible improvement in the present theory is discussed in the conclusion section.

Keywords: polyelectrolyte brush, strong-stretching theory, scaling theory, nanoparticle

PACS: 82.35.Rs, 82.70.Dd, 82.35.Np

DOI: [10.7498/aps.69.20200432](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200432)

* Project supported by China Earthquake Administration (Grant No. 20150112) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21504014).

[†] Corresponding author. E-mail: qulijian@cidp.edu.cn