

УДК 541.64:539.199

СОПОСТАВЛЕНИЕ «МАШИННЫХ» И РЕАЛЬНЫХ  
ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО АДСОРБЦИИ  
МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*Скворцов А. М., Горбунов А. А.*

Рассматривается адсорбция на плоской поверхности изолированных гибких решеточных цепей, обладающих собственным объемом. Качество растворителя учитывается заданием определенной энергии взаимодействия между сблизившимися звеньями. Рассчитана доля связанных с адсорбентом звеньев  $r$  и константа связывания цепи  $K$  в зависимости от молекулярного веса, качества растворителя и энергии взаимодействия полимер — адсорбент. Результаты сравниваются с аналогичными экспериментальными зависимостями  $r$  и  $K$  при адсорбции из раствора ПММА на аэросиле. Предлагается трактовка на молекулярном уровне зависимости  $r$  от качества растворителя. Обсуждается конформационный переход макромолекулы из свободного в адсорбированное состояние как фазовый переход II рода и указываются критические условия этого перехода для системы ПММА — аэросил.

К настоящему времени представления о конформационной структуре адсорбированной цепи как о чередовании плоских, сорбированных и петлеобразных участков подтверждены экспериментальными исследованиями по адсорбции самых разных полимеров (ПС, ПММА, полиэтиленгликолей и др.) на различных поверхностях (силикагеле, ртути, графите, металлах и т. д.) [1—4]. К сожалению, далеко не всегда оказывается возможным сопоставить измеряемые экспериментально характеристики системы с теорией. Так, используя методы эллипсометрии [5], нарушенного полного внутреннего отражения [6], течения жидкости через капилляры, на стенках которых адсорбированы макромолекулы [7], удается оценить толщину адсорбционного слоя. С другой стороны, теоретически можно рассчитать распределение плотности звеньев над поверхностью адсорбента, используя, например, решеточные модели полимерных цепей [8, 9]. Однако для сопоставления этих данных необходимо располагать соответствующей теорией, связывающей распределение плотности с эффективной оптической или гидродинамической толщиной сорбционного слоя, что представляет собой отдельную задачу (см., например, [10]).

В то же время существует возможность сравнить эксперимент и теорию непосредственно, рассматривая величину плотности полимерных звеньев, находящихся на поверхности адсорбента. Эта величина, представляющая собой среднюю долю звеньев, связавшихся с поверхностью раздела, легко рассчитывается теоретически и может быть измерена спектроскопически [11—13] или методом ЭПР [14]. Наиболее детальные спектроскопические измерения выполнены в [11]. Измеренная экспериментально средняя доля адсорбированных звеньев  $r$  оказалась зависящей от молекулярной массы полимера, его концентрации, присутствия в растворе низкомолекулярных десорбирующих веществ и, разумеется, от химического строения полимера и адсорбента.

В настоящей статье мы рассмотрели адсорбцию на плоской поверхности модельных решеточных цепей, обладающих собственным объемом и определенной энергией взаимодействия звеньев цепи с адсорбентом и друг с другом. Рассчитав долю связанных звеньев цепи в зависимости от молекулярного веса, энергии взаимодействия полимер — адсорбент и качества растворителя, мы сравнили эти зависимости с экспериментальными данными [11] по адсорбции ПММА на аэросиле.

Такое сравнение носило качественный (или полукачественный) характер вследствие упрощенного вида используемой модели. Удовлетворительное согласие всех рассчитанных и измеренных экспериментально зависимостей позволяет тем не менее сделать вывод о возможности использования данной модели для оценок влияния указанных параметров на различные структурные характеристики поверхностных слоев полимеров.

В существовавших ранее теоретических работах по адсорбции полимеров на плоских однородных поверхностях, как правило, рассматривались либо гауссовые цепи [8, 9, 15—20], либо модельные решеточные цепи небольшой длины (порядка десяти звеньев), в которых учитывалось только наличие собственного объема звеньев [21—24] и не делалось попыток хотя бы качественного сопоставления с экспериментом.

Модель, метод расчета и основные характеристики сопоставляемой экспериментально системы. Полимерная цепь. Рассчитывалась модельная решеточная цепь (на простой кубической решетке), пришитая одним концом к плоской однородной поверхности. Цепь состояла из последовательности звеньев (кубиков), толщина которых равнялась постоянной решетке и была принята за единицу. Следующие друг за другом соседние звенья могли с равной вероятностью образовать либо прямолинейный жесткий участок, либо излом в любом возможном направлении. В результате, моделируемая цепь представляла собой набор коротких сегментов по 1—2 звена в каждом, что соответствует гибкоцепным полимерам с размерами сегмента порядка толщины цепи, т. е.  $\sim 3\text{--}5$  Å. Отдельному звену в рассматриваемой модели следует сопоставлять по крайней мере 2—3 мономерных единицы полимерной цепи. Число звеньев  $N$  в наших расчетах варьировалось от 5 до 50.

Сравниваемые экспериментальные данные [11] относятся к цепям ПММА ( $M_0=100$ ) с толщиной  $d \approx 7\text{--}8$  Å и длиной сегмента  $A \approx 16$  Å. Молекулярные массы образцов менялись от  $M \approx 10^3$  до  $\approx 8 \cdot 10^5$ , т. е. от 1—2 до  $\sim 10^3$  сегментов.

Адсорбент. В машинных расчетах поверхность адсорбента полагалась плоской и однородной. Взаимодействие модельной цепи с поверхностью задавалось следующим образом: каждое звено при попадании на поверхность выигрывало энергию  $-e$  (здесь и далее энергетические величины выражены в единицах  $kT$ ). Величина  $e$  представляет собой разницу свободных энергий при замене контактов полимер — растворитель и сорбент — растворитель на контакты полимер — сорбент и растворитель — растворитель. Вариация  $(-e)$  отвечала изменению сорбционной способности адсорбента. Поскольку размеры звена равнялись толщине цепи  $d$ , то в используемой модели фактически предполагалось, что на каждой площадке адсорбента  $S \sim d^2$  находилось некоторое одинаковое число сорбирующих центров.

В эксперименте [11] адсорбентом служил аэросил, на каждые  $20$  Å<sup>2</sup> которого в среднем приходилась одна водородная связь, представляющая собой адсорбционный центр и связывающаяся со звеном ПММА. Энергия сорбции менялась путем добавления десорбирующего низкомолекулярного агента тетрагидрофурана ТГФ, конкурирующего с полимером за водородные связи на адсорбенте. В отсутствие ТГФ энергия связывания (энергия водородной связи) составляла  $\sim 3\text{--}4$  ккал/моль.

Растворитель. В модельных расчетах качество растворителя за-

давалось величиной энергии контакта  $\chi$  двух полимерных звеньев. Параметр  $\chi = \frac{1}{2}(F_{\text{пп}} + F_{\text{pp}}) - F_{\text{пп}}$  представлял собой изменение свободной энергии при замене контакта полимер — полимер  $F_{\text{пп}}$  на контакт полимер — растворитель  $F_{\text{pp}}$ . Для рассматриваемой решеточной модели в отсутствие адсорбента условию  $\theta$ -растворителя отвечает задание энергии притяжения между звеньями  $-\chi_0 \approx 0,3$  [25]. При  $-\chi < -\chi_0$  (хороший растворитель) цепь в объеме находится в набухшем состоянии, при  $-\chi > -\chi_0$  (осадитель) макромолекула принимает форму более или менее поджатого клубка. Мы варьировали величину  $\chi$  в широких пределах от  $-\chi = -0,6$  (отталкивание) до  $-\chi = 0,9$  (притяжение). Отметим, что величины  $\epsilon$  и  $\chi$ , характеризующие взаимодействие полимер — адсорбент и полимер — растворитель, в наших расчетах являлись независимыми параметрами. Подчеркнем, что взаимодействие между звеньями, сблизившимися на поверхности и в объеме, предполагалось одинаковым и характеризовалось одним и тем же значением  $\chi$ .

Эксперименты [11] проводились в двух растворителях: в дихлорэтане (ДХЭ), являющемуся хорошим растворителем для ПММА, и в четыреххлористом углероде, близким по качеству к  $\theta$ -растворителю. Экспериментально не обнаружено заметного отличия энергии связывания ПММА — аэросил в этих двух растворителях, хотя возможно, что энергия водородной связи уменьшалась в ДХЭ на 20—30%.

**Метод расчета.** Для получения равновесных средних значений в «машинном» эксперименте случайным образом строился ансамбль изолированных, самонепрересекающихся цепей, аналогично методу Розенблютов, описанному в работе [25]. Каждой построенной конформации приписывался статистический вес

$$q_i = w_i \exp(-\chi n_i - \epsilon m_i), \quad (1)$$

где  $n_i$  — число внутримолекулярных контактов цепи,  $m_i$  — число контактов с адсорбентом, а  $w_i$  — вероятность построения  $i$ -й конформации. После построения достаточно представительного ансамбля цепей вычислялись любые средние значения

$$\langle a \rangle = \left( \sum_{i=1}^{\Omega} q_i \right)^{-1} \sum_{i=1}^{\Omega} a_i q_i. \quad (2)$$

Число  $\Omega$  независимых конформаций цепи, по которым проводилось усреднение, составляло  $\sim (1-4) \cdot 10^4$ .

Экспериментальные данные [11] по степени связывания  $r$  и константе связывания  $K$  ПММА с аэросилом получены спектроскопическим методом в области малых концентраций полимера.

**Зависимость доли связанных звеньев от длины цепи и качества растворителя.** На рис. 1 представлены молекуларно-массовые зависимости доли связанных звеньев  $r$ , рассчитанные для модельных цепей и измеренные для молекул ПММА на аэросиле. На рисунке отчетливо проявляется полимерный характер величины  $r$ . Для малых молекуллярных весов, когда молекула состоит из 1–2 сегментов и представляет собой фактически сплошную малую частицу (палочку),  $r \approx 1$  независимо от энергии адсорбции  $\epsilon$  и качества растворителя  $\chi$ . По мере удлинения цепи степень ее связанности с адсорбентом падает, асимптотически стремясь к своему предельному значению  $r_\infty$ , которое определяется величинами  $\epsilon$  и  $\chi$ . Согласно теории адсорбции гауссовых цепей [8, 9, 15–20], асимптотическое значение  $r_\infty$  отлично от нуля только в области энергий сорбции, больших критической  $-\epsilon > -\epsilon_c$ . Величина критической энергии зависит от термодинамической жесткости макромолекулы [16, 20] и для гибких гауссовых цепей на кубической решетке при равновероятном движении по всем возможным направлениям (в том числе и назад) равна  $-\epsilon_c = \ln 6/5 \approx 0,182$  [8].

Наличие у цепи собственного объема смещает критическую точку в сторону несколько больших энергий притяжения, так что для рассматриваемых модельных цепей в хорошем растворителе (при  $\chi=0$ ) величина  $-\varepsilon_c \approx 0,3$  (рис. 2, б).

При  $-\varepsilon \leq -\varepsilon_c$  длинные полимерные цепи не адсорбируются и  $p_\infty = 0$  (рис. 1, а, кривые 1, 2). Связывание макромолекулы с поверхностью адсорбента наступает при  $-\varepsilon > -\varepsilon_c$  и осуществляется путем фазового перехода II рода [19].

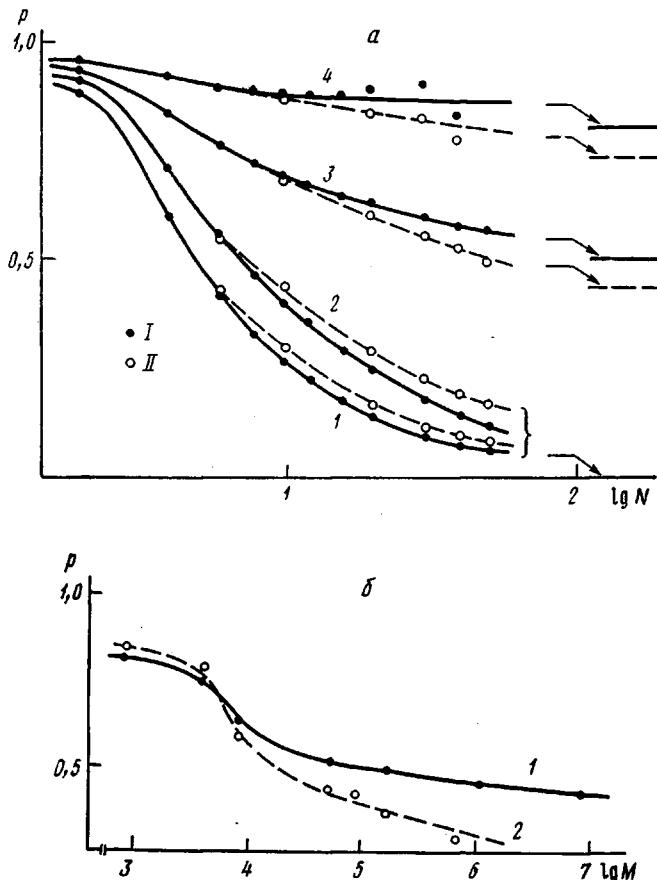


Рис. 1. Зависимость доли адсорбированных звеньев  $p$  от длины цепи для модельных решеточных цепей (а) и для молекул ПММА (б) при адсорбции из хорошего (сплошные линии) и плохого (пунктир) растворителей:

а:  $-\varepsilon = -0,2$  (1);  $0,1$  (2);  $0,5$  (3) и  $0,9$  (4);  $-\chi = 0$  (I),  $0,5$  (II); значения  $p_\infty$  для предельно-длинных цепей показаны стрелками; б — график заимствован из работы [11]: 1 — адсорбция из хорошего растворителя (ДХЭ), 2 — из  $\theta$ -растворителя (бутилхлорида и  $CCl_4$ ).

Как видно из рис. 1, при энергиях, больших критической, асимптотические, ненулевые значения  $p_\infty$  фактически достигаются для цепей из 20—30 сегментов. Можно считать, что конформационная структура таких цепей подобна структуре бесконечно длинных цепей в аналогичных условиях.

Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей показывает, что энергия адсорбции ПММА на аэросиле лишь ненамного превышает критическую. Видимо поэтому кинетика процесса установления равновесной адсорбированной конформации цепи протекает достаточно быстро, в течение нескольких минут [11]. Близостью к критической точке обусловлена и возможность легко влиять на константу связывания ПММА путем добавления в раствор небольших количеств ТГФ.

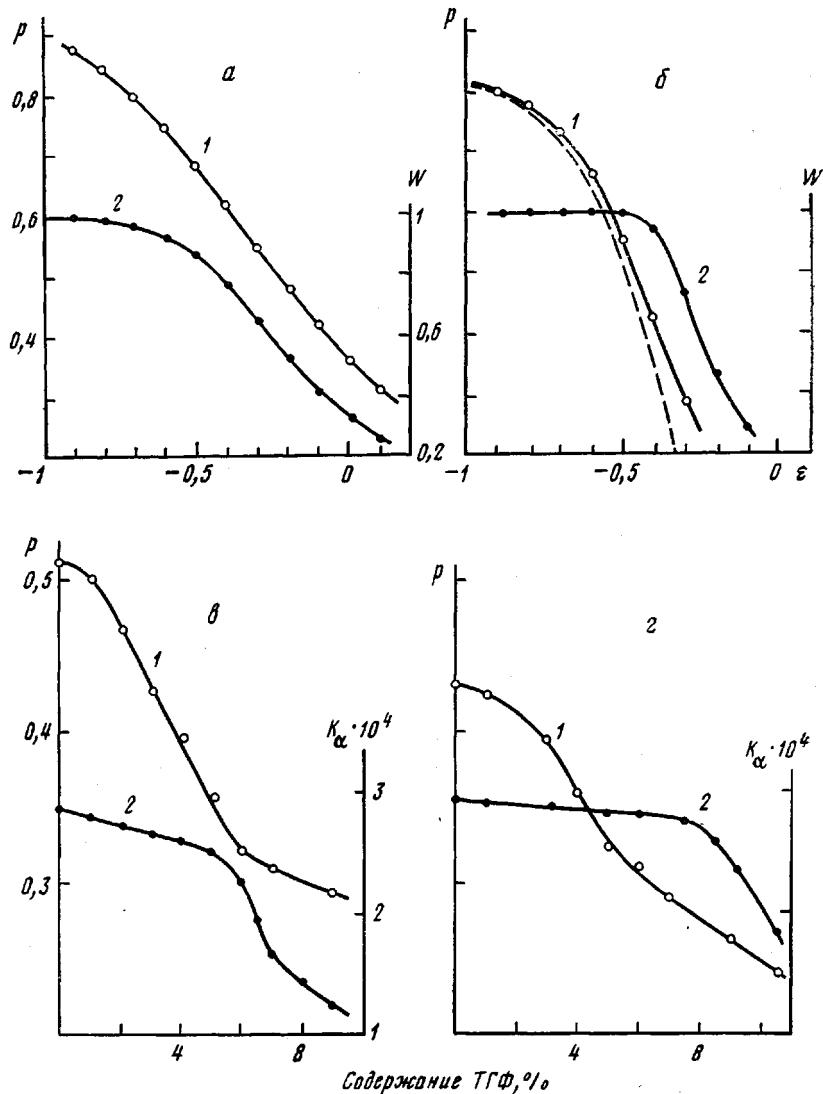


Рис. 2. Зависимость степени связанности  $p$  (1) и константы сорбции  $K_\alpha$  или вероятности  $W$  (2) от энергии взаимодействия полимер – адсорбент для модельных цепей (а, б) или от содержания десорбирующего агента – ТГФ в экспериментах [11] по адсорбции ПММА на аэросиле (в, г)

Число звеньев в модельных цепях  $N=10$  (а) и  $50$  (б);  $M=2 \cdot 10^4$  (в) и  $8 \cdot 10^5$  (г);  $\chi=0$ . Пунктир на рис. б – асимптотическое поведение степени связанности при адсорбции бесконечно длинной цепи. Адсорбция ПММА происходила из ДХЭ

Из рис. 1 видно также, что в области энергий связывания выше критической улучшение качества растворителя увеличивает долю звеньев цепи, контактирующих с поверхностью адсорбента. Этот эффект отдельно представлен на рис. 3 для модельных цепей и молекул ПММА. Отметим, что существующие в литературе экспериментальные наблюдения по влиянию качества растворителя на сорбционную способность макромолекул чрезвычайно противоречивы. Это объясняется, по-видимому, изменением энергии взаимодействия полимер – адсорбент при смене растворителя. Очевидно, если эта энергия возрастает при переходе от плохого растворителя к хорошему, то следует ожидать повышения доли связанных звеньев  $p$ . В отличие от этого в экспериментах [11] энергия сорбции слабо менялась при замене растворителя и в хорошем растворителе ДХЭ

была даже несколько меньше, чем в  $\theta$ -растворителе  $CCl_4$ , тем не менее величина  $p$  по-прежнему возрастала. Экспериментально наблюдаемое повышение  $p$  по мере перехода от  $CCl_4$  к ДХЭ объяснялось авторами работы [11] двумя эффектами — увеличением размеров полимерной цепи выше  $\theta$ -точки (набуханием) и изменением длины куновского сегмента (ужесточением макромолекулы) при набухании. Такое объяснение представляется нам неудовлетворительным, поскольку различие среднеквадратичных размеров цепи  $\langle h^2 \rangle$  в объеме в хорошем и  $\theta$ -растворителях монотонно возрастает по мере увеличения молекулярной массы ( $\langle h^2 \rangle / \langle h_0^2 \rangle \sim M^{0.2}$ ). В то же время величина  $p$  в этих растворителях стремится по мере роста ММ к постоянным, хотя и разным асимптотическим значениям (рис. 1, б).

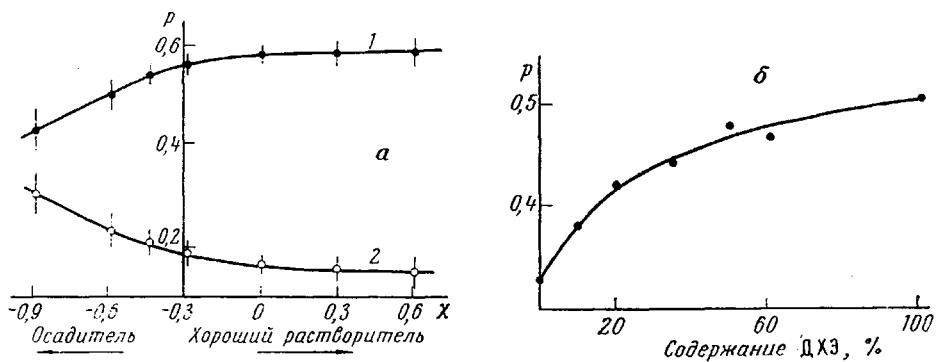


Рис. 3. Зависимость доли адсорбированных звеньев от качества растворителя для модельных цепей из 50 звеньев или  $\sim 30$  сегментов (а) и для молекул ПММА с молекулярной массой  $M \approx 2 \cdot 10^5$ , т. е.  $\sim 300$  сегментов (б):

а —  $\varepsilon = 0.5$ , т. е. больше критической энергии (1), и  $= -0.2$ , т. е. меньше критической (2); б — кривая взята из работы [11]

Что же касается влияния качества растворителя (объемных эффектов) на ближний порядок, т. е. изменения термодинамической жесткости цепи, то величина этого эффекта слишком мала, чтобы заметно повлиять на степень связности макромолекулы.

Мы полагаем, что влияние качества растворителя (параметра  $\chi$  в модельных расчетах или процента ДХЭ в эксперименте) на структуру адсорбированных цепей вызвано перераспределением чисел контактов  $n$  и  $m$  в растворителях разного качества. Для макромолекул, адсорбированных из раствора, существует конкуренция между внутримолекулярными контактами полимер — полимер ( $n$ -контакты) и контактами полимер — адсорбент ( $m$ -контакты). Ухудшение растворителя (увеличение  $-\chi$ ), т. е. задание выгодности внутримолекулярных контактов, приводит к тому, что часть контактов полимер — адсорбент с энергией взаимодействия  $(-\varepsilon)$  заменяется на контакты полимер — полимер с энергией  $(-\chi)$ . Иными словами, чем хуже растворитель, тем большее число звеньев цепи будет стремиться контактировать между собой, «оттягивая» часть звеньев от адсорбента.

Сказанное выше иллюстрируется рис. 4, на котором изображены наиболее вероятные конформации модельной цепи ( $N=20$  звеньев), отобранные из ансамбля  $2 \cdot 10^4$  конформаций, построенных случайным образом. Видно, что по мере ухудшения растворителя, но постоянстве  $\varepsilon$ , адсорбированная цепь сжимается (переход 1 → 2), «выдавливая» часть своих звеньев в объем, где они завязывают контакты с другими звеньями цепи. Наоборот, при слабом взаимодействии с адсорбентом, когда энергия сорбции меньше критического уровня (рис. 3, а, кривая 2), переход к худшему растворителю увеличивает число контактов цепи с адсорбентом. Причина этого понятна из сравнения конформаций (3 → 4) на рис. 4: рассчитываемые модельные цепи были пришиты одним звеном к адсорбенту, поэтому

му по мере сжатия цепи на себя облегчалась возможность случайного касания цепью поверхности, хотя такое касание энергетически могло быть невыгодным. Как уже отмечалось выше (рис. 1, а), при малых энергиях связывания (меньше критического значения) доля контактирующих с поверхностью звеньев с ростом  $N$  стремится к нулю, так что этот эффект заметен только для сравнительно коротких цепей.

Отметим, что хотя уменьшение степени связанности цепи с адсорбентом по мере ухудшения качества растворителя наблюдается как для реальных, так и для модельных цепей, величина этого эффекта различна (ср. кривую 1 на рис. 3, а с кривой на рис. 3, б). В реальной системе ПММА на аэросиле изменение качества растворителя влияет гораздо

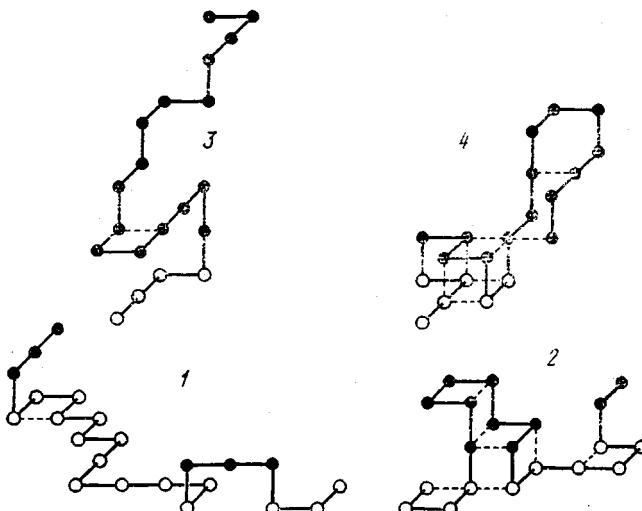


Рис. 4. Конформации модельной цепи из 20 звеньев, обладающие наибольшим статистическим весом, при энергиях адсорбции  $-\varepsilon=0,6$  (1, 2) и 0 (3, 4) и параметре  $\chi=-0,6$  (1, 3) – хороший растворитель и 0,9 (2, 4) – осадитель. Пунктир – внутримолекулярные контакты между звеньями, находящимися на поверхности адсорбента (светлые кружки), и звеньями в объеме (темные)

сильнее на величину  $p$ , чем для рассчитываемой модели. Такое расхождение может быть связано, в частности, с тем, что взаимодействия сблизившихся звеньев на поверхности (в адсорбированных кусках цепи) и в объеме (в петлях или хвостовых кусках) для реальных молекул ПММА различно вследствие разной степени ориентации таких звеньев в связанном и несвязанном состояниях. В то же время в модельных цепях этим эффектом мы пренебрегали, считая параметр  $\chi$  не зависящим от состояния звеньев.

Схематически картину влияния качества растворителя на свойства адсорбированных цепей можно представить следующим образом. В хорошем растворителе, когда внутрицепные взаимодействия носят характер сил отталкивания или слабого притяжения (объемных эффектов), число внутримолекулярных контактов, так же как и число контактов клубковой молекулы с адсорбентом, пропорционально длине цепи. Будучи энергетически невыгодными, внутрицепные контакты не конкурируют с образующимися связями полимер — сорбент. В этой области  $\chi$  эффект влияния качества растворителя на величину  $p$  невелик и быстро стремится к ростом  $N$  к насыщению (рис. 1).

При задании сил внутримолекулярного притяжения, т. е. по мере приближения к  $\theta$ -точке (а особенно при глобуляризации, когда внутримолекулярная энергия может превосходить энергию адсорбционного взаимо-

действия), начинается конкуренция межзвеневых и адсорбционных сил. Число контактов цепи с адсорбентом падает, и для достаточно глобуляризовавшихся молекул величина  $r$  может стать близка к нулю. В этой области  $\chi$  (в осадителе), по-видимому, будет проявляться сильная молекулярно-массовая зависимость  $r$ . Разумеется, одновременно с адсорбцией будет происходить и агрегация макромолекул.

Согласно высказанным выше представлениям, следует ожидать, что в случае малого числа внутримолекулярных контактов изменение качества растворителя перестанет влиять на структуру адсорбированной цепи. Так, для олигомеров, состоящих из столь малого числа сегментов, что образование петли (контакта) в них невозможно, величина  $r$  не будет зависеть от  $\chi$  (рис. 1). Экспериментально наблюдаемое небольшое отличие  $r$  для олигомеров ( $M \sim 10^3 - 10^4$ ) в хорошем и  $\theta$ -растворителях (рис. 1, б, левая часть), видимо, связано с несколько меньшей энергией взаимодействия полимер — адсорбент в ДХЭ по сравнению с  $CCl_4$ .

**Конформационный переход макромолекулы из свободного в адсорбированное состояние.** Переходим к рассмотрению зависимости доли связанных звеньев  $r$  и константы адсорбции  $K$  от энергии взаимодействия полимер — адсорбент (рис. 2). Как уже говорилось, в модельных расчетах величина энергии —  $\epsilon$  варьировалась непосредственно, а в экспериментах [11] менялась путем добавления в раствор ДХЭ небольших количеств десорбирующего агента — тетрагидрофурана (при этом термодинамически растворитель оставался хорошим). В «машинных» экспериментах рассчитывалась не сама константа адсорбции, а связанная с ней величина вероятности связывания макромолекулы с адсорбентом

$$W = \exp(-\Delta F) [1 + \exp(-\Delta F)]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\Delta F$  — изменение конформационной свободной энергии цепи при ее связывании с поверхностью. Как указывалось в работе [20], коэффициент пропорциональности между  $K$  и  $W$  не является постоянной величиной, а сам зависит от  $N$  и  $\epsilon$ . Поскольку, однако, основная зависимость от энергии сорбции определяется экспоненциальным членом  $\exp(-\Delta F)$ , качественно можно сопоставлять поведение константы связывания и вероятности  $W$ .

Как видно из рис. 2, увеличение  $\epsilon$  или добавление ТГФ больше некоторой пороговой величины вызывает резкое падение константы связывания, когда адсорбирующая поверхность оказывается не в состоянии удержать полимерную цепь и макромолекула переходит в десорбированное, свободное состояние в объеме раствора.

Как уже говорилось, согласно теории конформационный переход адсорбция — десорбция осуществляется путем фазового перехода II рода. На рис. 2, б пунктиром показано асимптотическое поведение доли связанных звеньев  $r_\infty$  при десорбции бесконечно длинной полимерной цепи (эта зависимость получена экстраполяцией расчетных данных в хорошем растворителе при  $\chi=0$ ). Построить аналогичную зависимость, используя экспериментальные данные (рис. 2, в, г), к сожалению, невозможно, поскольку измерения проводились только для двух молекулярных весов ПММА. Тем не менее мы полагаем, что фазовый переход II рода в системе ПММА — аэросил действительно происходит и осуществляется при критической концентрации десорбируемого агента — тетрагидрофурана ( $\sim 8\%$ ). Отметим, что рассматриваемая система представляет собой второй случай экспериментального обнаружения критических условий адсорбции, которые наблюдались хроматографически для молекул ПС в смешанном растворителе (бензол — циклогексан — ацетон) при адсорбции на пористых силикагелях [26, 27].

Окончательное доказательство наличия перехода и выяснения его характера разумеется требует проведения дополнительных экспериментальных исследований. При этом помимо спектроскопических очень полезны-

ми оказались бы калориметрические измерения теплоты адсорбции, так как, согласно теории, при адсорбции макромолекулы на плоской поверхности должен иметь место конечный скачок теплоемкости. Нам представляется, что проведение таких экспериментов удобно было бы проводить с полимерами, пришитыми одним своим концом к поверхности. В этом случае возможно удалось бы устранить побочные эффекты и получить систему наиболее близкую к моделям, рассматриваемым теоретически.

В заключение отметим, что одним из существенных предположений в рассмотренной модели было допущение об одинаковом характере взаимодействий сблизившихся частей (сегментов) полимерной молекулы как в объеме, так и на поверхности адсорбента. По-видимому, такая ситуация выполняется не для всех полимерных систем. Поэтому одной из задач теории должно быть рассмотрение моделей, учитывающих возможность упорядоченного расположения боковых групп адсорбированной полимерной цепи в отличие от их хаотичного расположения в объеме макромолекулярного клубка, а также проведение молекулярных расчетов, позволяющих определить детальную структуру конкретных полимеров в адсорбированном состоянии. Наконец, интересным вопросом является характер перехода и особенности адсорбции полимеров из плохих растворителей, когда макромолекулы представляют собой глобулы или поджатые клубки. Мы предполагаем возвратиться к обсуждению этого в отдельной статье. Отметим лишь, что проведенные нами «машины» эксперименты в этом случае не подтвердили результатов приближенной аналитической теории [28].

Авторы благодарны К. К. Калниньшу за предоставленные экспериментальные данные и Т. М. Бирштейн за полезные замечания.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Stromberg, Interface conversion for polymer coatings, ed. P. Weiss, G. Cheever, Symposium at the General Motors Research Laboratories, N. Y., 1968.
2. Сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1971.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
4. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
5. R. R. Stromberg, E. Passaglia, D. J. Tutas, J. Res. Nat. Bur. Standards, A67, 431, 1963.
6. В. А. Бирштейн, В. В. Никитин, Л. Г. Разгуляева, Сб. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1976, стр. 66.
7. O. E. Öhrn, J. Polymer Sci., 17, 137, 1955; 19, 199, 1956.
8. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965.
9. C. A. J. Hoeve, J. Chem. Phys., 43, 3007, 1965.
10. R. Varoqui, P. Dejardin, J. Chem. Phys., 66, 4395, 1977.
11. К. К. Калниньш, А. Н. Красовский, Б. Г. Белелький, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A18, 2304, 1976.
12. B. J. Fontana, J. R. Thomas, J. Phys. Chem., 65, 480, 1961.
13. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Н. Соломонова, Д. О. Усманова, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 30, 386, 1968.
14. K. K. Fox, I. D. Robb, R. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70, 1186, 1974.
15. R. J. Roe, J. Chem. Phys., 43, 1591, 1965; 44, 4264, 1966.
16. C. A. J. Hoeve, E. A. DiMarzio, P. Peyser, J. Chem. Phys., 42, 2558, 1965.
17. R. J. Rubin, J. Res. Nat. Bur. Standards, B69, 301, 1965.
18. K. Motomura, R. Matuura, J. Chem. Phys., 50, 1281, 1969.
19. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A18, 2479, 1976.
20. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина, Высокомолек. соед., A18, 2097, 1976.
21. F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 47, 1980, 1967.
22. M. Lax, Macromolecules, 7, 660, 1974; 8, 947, 1975; J. Chem. Phys., 60, 2245, 1974.
23. R. Mark, S. Windwer, Macromolecules, 7, 690, 1974.
24. A. Bellemans, J. Polymer Sci., C 39, 305, 1972.
25. J. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.

26. М. Б. Теников, П. П. Нefедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A19, 657, 1977.
  27. А. М. Скворцов, Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Теников, Высокомолек. соед., A20, 678, 1978.
  28. А. Ю. Гросберг, Биофизика, 21, 603, 1976.
- 

**THE COMPARISON BETWEEN THE «COMPUTER» AND REAL EXPERIMENTS  
ON THE ADSORPTION OF MACROMOLECULES AT A PLANE SURFACE**

*Skvortsov A. M., Gorbunov A. A.*

**S u m m a r y**

The adsorption at a plane surface of the insulated elastic lattice chains having a proper volume is considered. A quality of solvent is taken into account by presetting a certain energy of the interaction between the units became close together. A part of the units  $p$  related to an adsorbent and the constant of chain connecting  $K$  are calculated depending on the molecular weight, solvent quality and polymer — adsorbent interaction energy. The results are compared to the same  $p$  vs.  $K$  relationships obtained during absorption from the polymethyl methacrylate solution using aerosil. The  $p$  vs. solvent quality relationship is treated at a molecular level. The conformational transition of a macromolecule from a free into and absorbed state is discussed as a phase transition of the 2nd kind and the critical conditions for this transition are pointed out to the system: polymethyl methacrylate — aerosil.

---