

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:539.199

ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В ОГРАНИЧЕННЫХ ОБЪЕМАХ

*Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б.,
Бирштейн Т. М.*

Рассматривается поведение гибкой модельной решеточной цепи без объемных взаимодействий внутри ограниченного объема — щели между гладкими параллельными плоскостями. Показано, что при больших силах сцепления полимерных звеньев с поверхностью щели свободная энергия и конформационная структура макромолекулы слабо зависят от размеров ограничивающей полости и практически совпадают со структурой цепей, адсорбированных на плоской поверхности. Рассматривается зависимость различных характеристик полимерной цепи: свободной энергии, вероятности петель и мостов, доли связанных звеньев, доли звеньев в мостах и петлях и др. от ширины щелевидной поры и энергии взаимодействия звеньев с ее поверхностью. Обсуждается отношение рассчитываемых величин к вопросам флоккуляции и стабилизации коллоидов. Рассмотрен характер перехода макромолекулы из свободного пространства в поры адсорбента. Показано, что попадание полимерной цепи в пору осуществляется путем фазового перехода первого рода при достижении критической энергии взаимодействия полимера со стенками поры. Выделяющаяся при переходе теплота пропорциональна молекулярной массе полимера и уменьшается по мере увеличения размеров полости. Для конечных цепей получена функция распределения по доле связанных с поверхностью щели звеньев, которая имеет бимодальный вид в области перехода.

Понимание поведения макромолекул, находящихся в ограниченном объеме, важно для целого ряда вопросов. Сюда относятся хроматография полимеров [1–3], взаимодействие биологических макромолекул с поверхностями клетки, влияние поверхностей раздела на конформационные переходы спираль — клубок в полинуклеотидах [4] и полипептидах [5], стабилизация и флоккуляция (осаждение) коллоидов полимерами [6–10], структура цепей в аморфных прослойках аморфно-кристаллических полимеров [11], характер связи высокомолекулярных адгезивов с субстратом [12, 13] и др.

Теоретическое изучение этих вопросов обычно основывается на исследовании поведения модельных, гауссовых цепей вблизи бесконечной однородной поверхности [14–17] или внутри пространства, ограниченного двумя бесконечными плоскостями [18, 19]. Несмотря на простоту, такие модели качественно верно описывают экспериментально наблюдаемые закономерности адсорбции на гладких [13, 20] и пористых [2, 3] адсорбентах из разбавленных растворов.

В настоящей работе рассмотрено поведение решеточной модельной гауссовой цепи, которая заключена в щелевидное пространство между двумя бесконечными параллельными плоскостями или способна переходить из неограниченного, свободного объема в такую щель. Мы покажем, что переход из свободного объема в ограниченное пространство (щель) осуществляется при достижении некоторой критической энергии — e_c контакта звена с поверхностью (энергетические величины всюду выражены в единицах kT) и представляет собой фазовый переход первого рода с выделением скрытой теплоты перехода, тем большей, чем уже щель. В предель-

ном случае бесконечно широкой щели (адсорбция на плоскости) переход происходит без скачка энергии и является фазовым переходом второго рода.

Анализируя поведение модельной решеточной цепи внутри щели, мы воспользовались строгой аналитической теорией Ди-Марцио и Рубина [18] для бесконечно длинной, самопересекающейся цепи в щели, дополнив эти результаты численными расчетами для конечных цепей с числом сегментов $N=20-200$ в щелях разной ширины при различных энергиях ε взаимодействия сегментов с поверхностью щели.

Конформационные характеристики макромолекулы в щелевидной поре. Рассмотрим, следуя [18], поведение длинной полимерной цепи ($N \gg 1$),

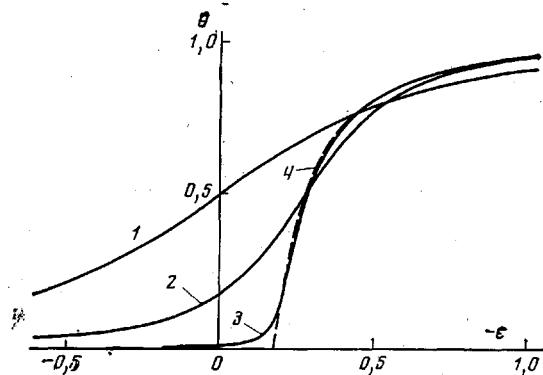


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость доли связанных звеньев в щелевидной поре от энергии взаимодействия с поверхностью поры; ширина пор $r=3$ (1), 5 (2), 10 (3) и бесконечность (4)

Рис. 2. Распределение плотности звеньев в щелевидной поре шириной $r=6$ для цепи из 200 звеньев при энергиях взаимодействия $-\varepsilon=0$ (1), 0,25 (2) и 0,45 (3). (Расчет проведен методом Монте-Карло для цепи на кубической решетке с запретом шага назад)

находящейся внутри щелевидной поры шириной r и пришитой одним концом к ее нижней поверхности. При попадании на поверхности щели любой сегмент цепи приобретает энергию ε (ε — изменение свободной энергии при замене молекул растворителя, связанных с поверхностью, на звено полимерной цепи).

Если ширина щели бесконечно велика и рассматривается макромолекула вблизи одной плоскости, то при отталкивании звеньев от нее и даже при слабом притяжении $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ (для модельной гибкой цепи на простой кубической решетке $-\varepsilon_c = \lg 6/5 \approx 0,182$) плоскость практически не влияет на конформацию длинной цепи, сохраняющей форму обычного статистического клубка [14-17]. В критической точке ($-\varepsilon_c$) происходит фазовый переход второго рода, а при энергиях, больших критической, макромолекула начинает выкладываться на плоскости.

Иная картина имеет место в щели конечной ширины r (единицей длины является постоянная решетки, равная длине сегмента полимерной цепи). Даже при энергетической невыгодности контакта полимер — поверхность сдавливаемая цепь вынуждена касаться ограничивающих плоскостей частью своих звеньев, и степень сорбции θ имеет ненулевые значения во всей области ε (рис. 1), убывая по мере роста ширины щели. В частности, при $\varepsilon=0$ [18]

$$\theta = 4 \sin^2 [\pi / (r+1)] / (r+1) \approx 4\pi^2(r+1)^{-3} \quad (1)$$

(зависимость $\theta \sim r^{-3}$ сохраняется во всей области сил отталкивания).
В области критической энергии [18]

$$\theta = 5/r^{-1} \quad (2)$$

При переходе энергии через критическое значение ($-\varepsilon_c > -\varepsilon$) влияние пространственных ограничений на конформационную структуру макромолекулы ослабляется. Как уже указывалось, в отсутствие второй поверхности (при $r \rightarrow \infty$) цепь выкладывается на плоскости более или менее протяженными участками, чередующимися с петлями конечных размеров. Толщина сорбционного слоя, т. е. распределение сегментов по высоте, становится конечным, вследствие чего ограничива-

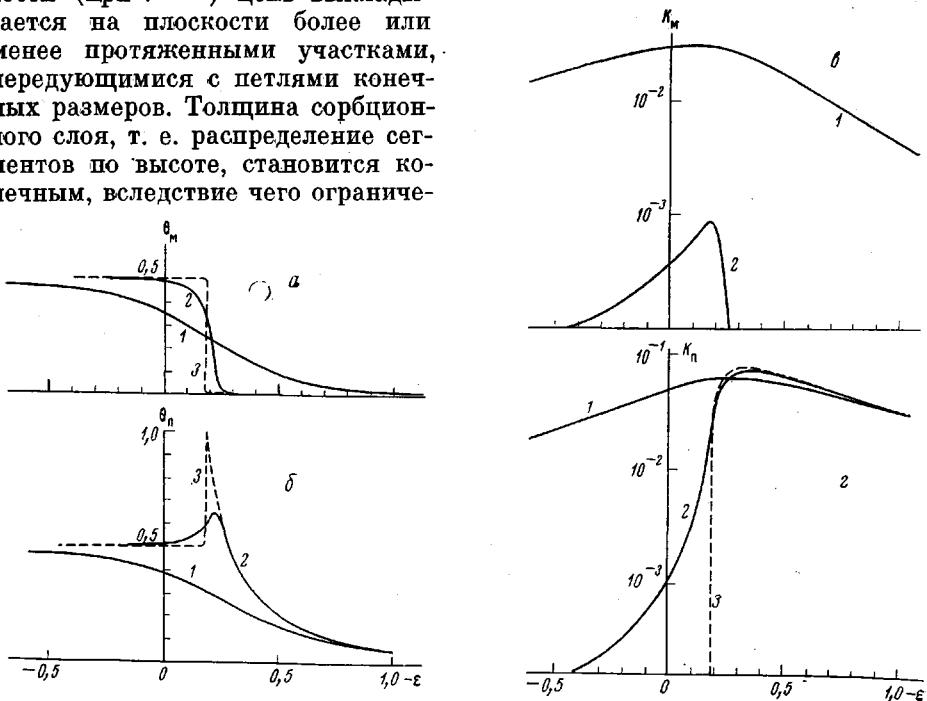


Рис. 3. Зависимость доли звеньев в мостах (а) и петлях (б) и вероятности появления моста (с) и петли (д) в цепи, находящейся в щелевидной поре, от энергии взаимодействия. Ширина пор $r=5$ (1), 20 (2) и бесконечность (3)

ния, накладываемые присутствием второй плоскости, оказываются мало существенными, уже начиная с r порядка нескольких единиц. Зависимость степени сорбции θ от ε в этой области сближается с аналогичной зависимостью для цепи, адсорбированной на одной поверхности, а зависимость от r практически пропадает ($\theta \sim r^0$).

Близость долей сорбированных звеньев цепи на плоскости в щели не означает, что цепь в щели выкладывается на одной поверхности. Напротив, для достаточно длинных цепей величина θ распределяется на обе поверхности поровну.

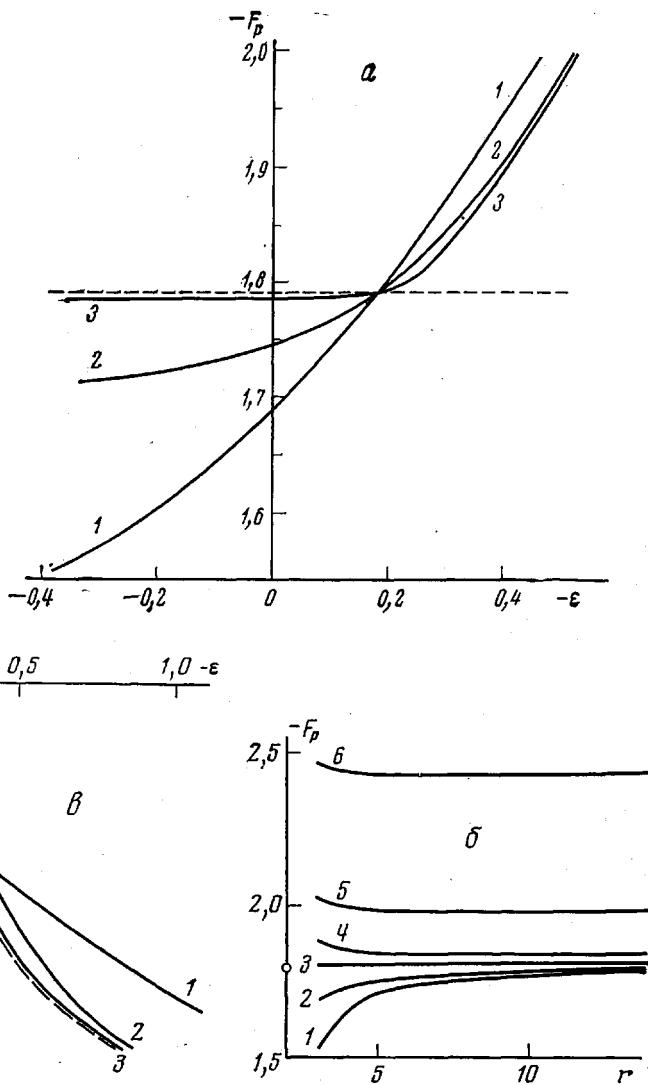
На рис. 2 представлено распределение плотности и звеньев в щели $r=6$ для цепи из $N=200$ звеньев, полученное методом Монте-Карло. Видно, что при $\varepsilon=0$ цепь размещается преимущественно в пространстве между поверхностями, стараясь не касаться их: при $-\varepsilon=0,45$, наоборот, налипает на обе поверхности примерно поровну; в области же энергий, близких к критической ($-\varepsilon_c=0,25$), распределение плотности оказывается фактически одинаковым на любом расстоянии от верхней или нижней плоскостей щели. Рассчитанные функции распределения близки к полученным для бесконечно длинной цепи [18].

Наличие участков, адсорбированных на разных поверхностях щели, означает, что в цепи имеются «мосты», т. е. куски цепи, переходящие от одной поверхности к другой. В докритической области ($-\varepsilon < -\varepsilon_c$) мосты

включают в себя примерно половину несвязанных звеньев бесконечно длинной цепи [18]. Другая половина несвязанных звеньев находится в петлях около каждой из поверхностей щели (рис. 3, а, б). В критической точке доля звеньев в мостах составляет 0,33 (1–0,4θ_c), где θ_c – доля сорбированных звеньев (уравнение (2)). По мере роста энергии в адсорб-

Рис. 4. Зависимость свободной энергии (а, б) и энтропии (в), приходящихся на звено цепи в щелевидной поре, от энергии взаимодействия (а, в) и от ширины щели (б):

а, в – $r=3$ (1), 5 (2), 10 (3) и бесконечность (4); б – $-\varepsilon = -0,5$ (1); 0 (2); 0,182 (3); 0,3 (4); 0,5 (5) и 1,0 (6); пунктирная прямая (а) и светлая точка (б) – величина конформационной свободной энергии звена цепи в неограниченном объеме



ционной области ($-\varepsilon > -\varepsilon_c$) доля звеньев в мостах убывает, причем крутизна спада тем больше, чем шире щель (рис. 3, а).

Число мостов (в расчете на звено), т. е. вероятность появления моста K_m , немонотонно зависит от энергии сорбции $-\varepsilon$, проходя через максимум в критической точке (рис. 3, в). При этом даже максимальная вероятность появления моста оказывается сравнительно небольшой величиной, быстро убывающей с ростом ширины щели ($K_m \sim r^{-2}$). Это связано с большой длиной мостов, представляющих собой участки статистически свернутой цепи (в критической точке средняя длина моста порядка r^2). Поэтому даже при значительной доле звеньев в мостах частота возникновения мостов невелика, особенно в широких щелях. В области энергий сорбции, больших критической, вероятность появления мостов быстро убывает с ростом $-\varepsilon$, одновременно убывает и средняя длина мостов, стремясь к r .

Для конечных цепей величина NK_m определяет среднее число мостов, приходящихся на всю цепь. Короткие цепи, для которых $NK_m \simeq \frac{1}{3}Nr^{-2} \ll 1$,

практически не образуют мостов, целиком сорбируясь на одной из поверхностей. Так например, цепь из 200 сегментов, связывающаяся равномерно с обеими поверхностями щели шириной $r=6$ (рис. 2), окажется в основном на одной поверхности в более широкой щели ($r=20$) (рис. 3, e).

В отличие от числа мостов относительное число петель в области адсорбции мало чувствительно к размерам щели (рис. 3, e). Это показывает, что основным мотивом структуры полимерной цепи при энергиях, больших критической, является чередование сорбированных и петлеобразных участков вне зависимости от того, осуществляется сорбция на плоскости или в щели.

Рассматриваемая модель двух поверхностей, скрепляемых полимерной цепью, представляет собой простейшую модель для описания флоккуляции. Эффективность высаживания коллоидных частиц из раствора определяется вероятностью образования мостов K_m . Как видно из представленных выше графиков, при малых концентрациях полимера, когда на поверхности имеются свободные места, величина K_m мала. Поэтому процесс флоккуляции может стать эффективным либо при закрывании пустых мест поверхности другими макромолекулярными цепями путем добавления значительных количеств полимера, либо путем использования гетерополимеров, например трехблочных сополимеров, с «лицами» концами.

Из изложенного выше следует также, что если описывать проходные цепи как мосты, связывающие два или более кристаллитов в аморфно-кристаллических полимерах, а включение участков таких цепей в кристаллические области рассматривать как адсорбцию, то соединение одной проходной цепью двух кристаллитов, отстоящих далеко друг от друга, представляется, как и образование мостов в щели с большим r , маловероятным событием.

Рассмотрим теперь зависимость от ε свободной энергии F_p звена бесконечно длинной полимерной цепи, помещенной в щель шириной r . Как видно из рис. 4, a, для такой системы при конечных r точка $-\varepsilon = -\varepsilon_c$ не является особой и вблизи этого значения все свойства цепи плавно меняются с ε . Смысл критического значения энергии для цепи в щели виден из зависимости свободной энергии F_p от r (рис. 4, a, б). При этой энергии величина F_p не зависит от размеров ограниченного пространства (ширины щели) и равна конформационной свободной энергии звена цепи в неограниченном объеме

$$-F_0 = S_0/k = \ln 6 \simeq 1,792 \quad (3)$$

(для модельной цепи на простой кубической решетке при равновероятном шаге в любом направлении, в том числе и назад).

В области энергий меньше критической (левая часть рис. 4, a) ограничение допустимого пространства, т. е. сдавливание цепи, приводит к уменьшению $-F_p$, и состояние цепи в щели становится менее выгодно, чем состояние цепи без ограничений. При $\varepsilon=0$ свободная энергия звена цепи в щелевидной поре равна [18]:

$$-F_p = -F_0 - \ln \left\{ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \frac{\pi}{r+1} \right\} \simeq 1,79 - \frac{\pi^2}{6} r^{-2} \quad (4)$$

Аналогичная зависимость F_p от r имеет место во всей области отталкивания полимерных звеньев от поверхности щели.

Напротив, в области адсорбции (правая часть рис. 4, a) состояние цепи в щели выгоднее, чем в объеме, причем чем уже щель, тем более выгодно оказывается пребывание в ней макромолекулы. Молекулярно-массовая зависимость F_p является довольно слабой, и фактически цепи, размеры ко-

торых в свободном состоянии порядка ширины щели, ведут себя как бесконечно длинные. Соответственно критическая энергия ε_c при адсорбции в щелевидных порах оказывается не зависящей ни от ширины щели, ни от молекулярной массы адсорбируемого полимера. Сказанное, разумеется, строго справедливо лишь в случае, когда собственным объемом звеньев можно пренебречь.

Как следует из рис. 4, б, в области адсорбции пребывание макромолекулы в узких порах энтропийно выгоднее, чем в широких порах. Энтропия сорбированной цепи возрастает при уменьшении ширины щели, оставаясь, конечно, значительно меньше энтропии свободной цепи. Это связано с появлением дополнительного состояния несвязанных звеньев — состояния

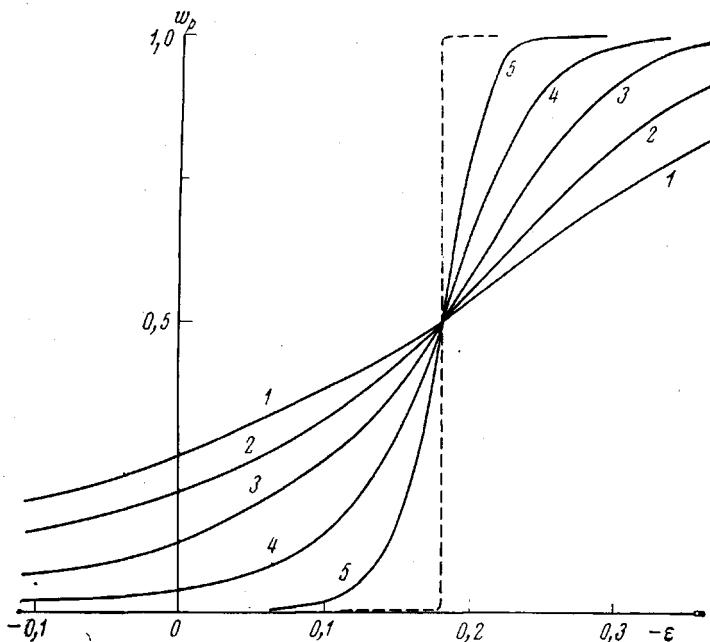


Рис. 5. Вероятность попадания в щелевидную пору шириной $r=5$ макромолекул с $N=10$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4) и 200 звеньев (5). Пунктир — асимптотическое поведение бесконечно длинных полимерных цепей ($V_p/V_0=1$)

мостов, число которых растет с убыванием ширины щели (рис. 3). Напротив, в докритической области ограничение размеров цепи поверхностями щели приводит к понижению энтропии в узких щелях.

Различная зависимость свободной энергии цепи от ширины щели в докритической области и в области адсорбции (рис. 4, б) приводит к тому, что сила

$$f = -N \frac{\partial F_p}{\partial r} \quad (5)$$

с которой полимерная цепь действует на ограничивающие ее стенки, меняет знак в критической точке. При адсорбции эта сила стремится сблизить поверхности, причем эффект особенно заметен для узких щелей. Напротив, в докритической области полимерная цепь оказывает распирающее действие на ограничивающие ее стенки. Величина силы пропорциональна молекулярной массе полимера и быстро ($f \sim r^{-3}$) возрастает по мере сдавливания цепи, что и обусловливает, в частности, возможность использования полимеров для стабилизации коллоидов.

Переход макромолекулы из свободного пространства в ограниченный объем — фазовый переход первого рода. Выше мы рассмотрели поведение

макромолекулы, заключенной в ограниченное пространство. Между тем ряд физических явлений определяется термодинамикой перехода полимерной цепи из свободного пространства в ограниченный объем. Так, в хроматографии полимерные цепи переходят из межчастичного пространства (объема подвижной фазы) внутрь пор адсорбента (в неподвижную фазу). Для теоретического описания такого перехода нужно рассмотреть одновременно оба возможных состояния макромолекулы — в щели заданной ширины и в свободном объеме.

Рассмотрим вероятность нахождения макромолекулы в свободном пространстве объема V_0 и в щелевидной поре объема V_p . Очевидно, вероятность пребывания цепи из N звеньев в поре определяется соотношением свободных энергий F_p и F_0 цепи в щели и в объеме и равна

$$w_p = V_p \exp(-NF_p) / [V_p \exp(-NF_p) + V_0 \exp(-NF_0)]^{-1} \quad (6)$$

Величину w_p легко оценить для некоторых случаев. Используя выражение (4) для F_p при $\epsilon=0$, получаем

$$w_p \approx \frac{V_p}{V_0} \exp\left(-\frac{\pi^2 N l^2}{6 r^2}\right) = \frac{V_p}{V_0} \exp\left(-\frac{\pi^2 \bar{R}^2}{r^2}\right) \quad (7)$$

($\bar{R}^2 = Nl^2/6$ — средний квадрат радиуса инерции цепи в объеме, l — длина звена (сегмента), принятая за единицу), и, следовательно, вероятность попадания макромолекулы в пору адсорбента при отталкивании звеньев от поверхности определяется соотношением размеров свободной макромолекулы и щели. При $r^2 > \bar{R}^2$ пора в значительной степени «открыта» для макромолекул, если же $r^2 < \bar{R}^2$, то попадание полимерной цепи из объема растворителя внутрь поры является редкой флуктуацией, и для больших макромолекул эти поры «исключаются». Соотношение (7) лежит в основе ГПХ полимеров.

В области адсорбции $-F_p \approx -\epsilon + \ln 4$

$$w_p \approx 1 - \frac{V_0}{V_p} \left(\frac{3}{2}\right)^N \exp(N\epsilon), \quad (8)$$

и вероятность попадания достаточно длинных макромолекул в щелевидную пору оказывается близка к единице независимо от размеров поры. Наконец, в критической точке, где $F_p=F_0$,

$$w_p = V_p / (V_p + V_0), \quad (9)$$

и нахождение макромолекулы в порах адсорбента определяется только соотношением объема пор и объема свободного пространства независимо от размера пор и молекулярной массы полимера. Соотношение (9) позволяет определить степень пористости (величину V_p/V_0), проведя хроматографические измерения в критических условиях, когда молекулярно-массовая зависимость w_p исчезает. На рис. 5 представлена вероятность w_p попадания в щелевидную пору ($r=5$), построенная по формуле (6) при $V_p=V_0$ по значениям F_p , рассчитанным методом Монте-Карло для молекул разной длины. Как видно из рисунка, для бесконечно длинной цепи вероятность w_p меняется скачком от единицы (в адсорбционной области) до нуля (в гелевой области).

Таким образом, полимерные цепи, взаимодействующие со стенками пор адсорбента с энергией меньше критической, находятся в основном в свободном пространстве (в подвижной фазе). Меняя внешние условия (температуру или состав растворителя), можно сделать энергию взаимодействия полимер — адсорбент выше критической. Тогда макромолекулам становится термодинамически выгоднее преодолеть энтропийные потери и проникнуть в поры, приобретая там энергию контакта с поверхностью адсорбента. В критической точке попадание макромолекул в поры столь же выгодно,

как и их нахождение в свободном объеме, и определяется только соотношением геометрических объемов подвижной и неподвижной фаз. Эксперименты, проведенные методами тонкослойной [21] и колоночной [22] хроматографии для ПС с различной молекулярной массой на узко- и широко-пористых силикагелях, качественно согласуются с этими представлениями (см. подробнее в [3]).

Рассмотрим характер перехода макромолекулы из свободного объема (раствора) внутрь щелевидной поры при изменении энергии взаимодействия сегментов цепи с поверхностью щели. Вернемся для этого к рис. 4, а, из которого следует, что при энергии сорбции, равной критической, свободные

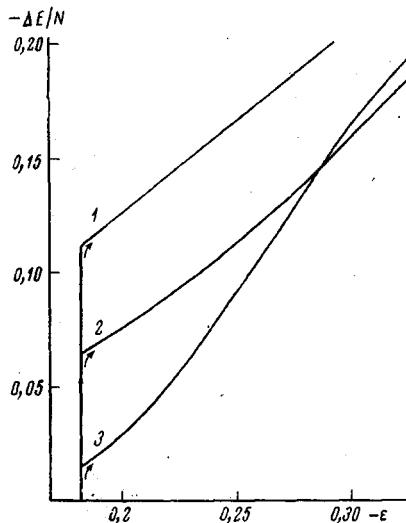


Рис. 6. Энергия, выигрываемая звеном макромолекулы, при попадании из раствора в щелевидную пору шириной $r=3$ (1), 5 (2) и 10 (3) в зависимости от параметра взаимодействия полимер – адсорбент

энергии цепи в щели и в объеме совпадают; в докритической области минимум свободной энергии отвечает состоянию цепи в объеме; в области адсорбции выгодное состояние цепи в щели.

Как известно [23], при пересечении свободных энергий для двух возможных состояний макроскопической (бесконечно большой) системы осуществляется фазовый переход между этими состояниями. Таким образом, переход бесконечно длинной полимерной цепи из объема в щель осуществляющийся при росте энергии сорбции до критического значения, является фазовым переходом.

Выше указывалось (формула (2)), что в критической точке макромолекула, находясь в щелевидной поре, контактирует с ее поверхностями некоторой долей своих звеньев ($\theta_c = \frac{5}{3} r^{-1}$). Поскольку каждое из звеньев въ

игрывает энергию $-\varepsilon_c = 0,182$, то при попадании цепи из объема раствора в щель выделяется энергия $\Delta E_c = -N\varepsilon_c\theta_c \approx -0,303 N/r$. Наличие скрытой теплоты адсорбции, выделяющейся в точке перехода, непосредственно свидетельствует о том, что происходит фазовый переход первого рода. Величина энергетического скачка зависит от ширины щели, монотонно убывая с ростом r (рис. 6). После попадания макромолекулы в щель ее энергия плавно меняется при дальнейшем увеличении $-\varepsilon$ по мере увеличения доли сорбированных звеньев.

В пределе бесконечно широкой щели тепловой эффект в критической точке равен нулю, при этом, однако, скачкообразно меняется теплоемкость системы, и адсорбция носит характер фазового перехода второго рода [14].

В случае макромолекулы конечной длины (малой системы в термодинамическом смысле) имеется неизвестная вероятность реализации каждого из состояний системы (формулы (7) и (8)) по обе стороны от точки перехода,

и свободная энергия не имеет излома в критической точке, характерного для бесконечно длинных цепей, претерпевающих фазовый переход первого рода.

Фазовый характер перехода проявляется, однако, в скачкообразном изменении состояния конечной цепи, как это видно из рис. 7. Функция распределения $\Omega(\theta)$ по степени связанности с поверхностями щелевидной

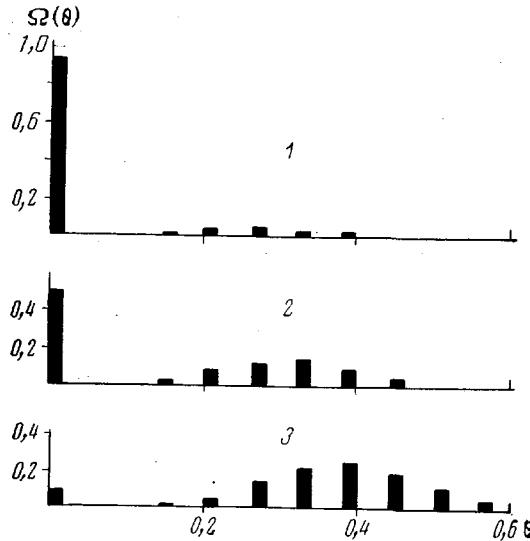


Рис. 7. Распределение по доле звеньев, связанных с поверхностью щелевидной поры шириной $r=5$, в ансамбле макромолекул с $N=200$ звеньев. Энергия взаимодействия полимер — адсорбент — $\varepsilon=0,14$ (1); 0,18 (2) и 0,22 (3); $V_p/V_0=1$

поры рассчитывалась методом Монте-Карло при условии $V_p=V_0$ и оказалась, как и эквивалентная ей функция распределения по энергии

$$\Omega(E)=N\varepsilon\Omega(\theta), \quad (10)$$

бимодальной. Значение $\theta=0$ отвечает полимерным клубкам в объеме раствора; для макромолекул в поре степень связанности флуктуирует около среднего значения $\langle\theta\rangle$, отвечающего заданному ε (рис. 1, а). Как видно из рис. 7, в области перехода полимерные цепи конечной длины существуют в двух состояниях с различной энергией — в свободном пространстве ($\theta=0$) и внутри ограниченного объема поры, связавшись с поверхностью адсорбента большим числом звеньев.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Casassa, J. Polymer. Sci., B5, 773, 1967; Macromolecules, 9, 182, 1975.
2. Б. Г. Беленький, Докторская диссертация, Москва, Институт биоорганической химии, 1975.
3. А. М. Скворцов, Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Теников, Высокомолек. соед., A20, № 3, 1978.
4. E. A. DiMarzio, M. Bishop, Biopolymers, 13, 2331, 1974.
5. А. М. Скворцов, Е. Б. Жулина, Т. М. Бирштейн, Молек. биол., 11, 380, 1977.
6. D. J. Meier, J. Phys. Chem., 71, 1861, 1967.
7. R. Evans, D. H. Napper, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 251, 409, 1973.
8. F. Th. Hesselink, J. Phys. Chem., 73, 3488, 1968; 75, 65, 1971.
9. А. А. Баран, Б. В. Дерягин, Я. Я. Васько, О. Д. Курilenко, Коллоидн. ж., 38, 835, 1976.
10. А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, Коллоидн. ж., 39, 9, 1977.
11. V. Petraccone, I. C. Sanches, R. S. Stein, J. Polymer Sci., Polymer Phys. ed., 13, 1991, 1975.
12. А. А. Берлин, В. Б. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
13. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
14. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965; C. A. Hoeve, E. A. DiMarzio, P. Peyser, J. Chem. Phys., 42, 2558, 1965.

15. K. Motomura, R. Mattuura, J. Chem. Phys., 50, 1281, 1969.
 16. A. M. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина, Высокомолек. соед., А18, 2097, 1976.
 17. A. M. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А18, 2479, 1976.
 18. E. A. DiMarzio, R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.
 19. A. K. Dolan, S. E. Edwards, Proc. Roy. Soc. London, A343, 427, 1975.
 20. R. R. Stromberg, In «Interface conversion for polymer coatings», ed. Ph. Weiss, N. Y., 1968.
 21. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Тениников, Л. З. Виленчик, Докл. АН СССР, 231, 1147, 1976.
 22. М. Б. Тениников, П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А19, 657, 1977.
 23. Л. Д. Ландай, Е. М. Либшиц, Статистическая физика, ч. 1, «Наука», 1976.
-

BEHAVIOR OF MACROMOLECULES IN LIMITED VOLUMES

*Skvortsov A. M., Gorbunov A. A., Zhulina E. B.,
Birshtein T. M.*

Summary

The behavior of a flexible model lattice chain is considered in a limited volume — a slot between smooth parallel planes. It is shown that in the case of large cohesive forces between polymer units and the slot surface, the free energy and the conformational structure of macromolecules depend only slightly on the width of the slot and practically coincide with the structure of the chains adsorbed on the flat surface. The dependence of various characteristics of the polymer chain on the slotlike pore width and the energy of interaction of the units with its surface is examined. The transition of macromolecule from free space into the adsorbent pores is discussed. For finite chains the distribution function for the fraction of units bound to the surface of the slot is obtained. In the transition region this function is of a bimodal nature.