

4. Лунева Л. К., Лежава Л. Д., Коршак В. В., Сладков А. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 8, с. 1890.
5. Лежава Л. Д., Сладков А. М., Гвердцители И. М. Сообщ. АН ГрузССР, 1978, т. 4, № 4, с. 317.
6. Фомин А. М., Мисин В. И., Беркович Л. А., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1454.
7. Лунин А. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1978, с. 138.
8. Балабанов Е. И., Берлин А. А., Парини В. П., Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л., Черкашин М. И. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, с. 1123.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина  
Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
11.XII.1980

УДК 541.64:539.199

## ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ ПРОСТОЙ МОДЕЛИ ГРЕБНЕОБРАЗНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

*Гросберг А. Ю.*

Явление адсорбции макромолекул весьма существенно для многих практически важных процессов, например для процесса склеивания [1]. В таких процессах используются макромолекулы самой разнообразной структуры. Между тем с чисто теоретической точки зрения сравнительно подробно изучена адсорбция только линейных цепей (см. работу [2] и список литературы в ней). В качестве первого шага к теории адсорбции разветвленных полимеров в данной работе мы обсудим проблему адсорбции одиночной гребнеобразной макромолекулы без объемных взаимодействий.

Мы покажем, что адсорбция гребнеобразной макромолекулы, так же как и линейной [3, 4], как правило, имеет характер фазового перехода II рода<sup>1</sup>. Будут исследованы зависимости характеристик перехода — критической температуры и скачка теплоемкости — от основных параметров макромолекулы. С методической точки зрения предлагаемая теория является обобщением теории Лифшица [3] на новый класс макромолекул.

В качестве простейшей модели макромолекулы мы рассмотрим так называемую модель «бусинок, связанных гибкими нитями». Из опыта исследования линейных цепей [4, 6] известно, что эта модель очень полезна для качественного выяснения тех свойств макромолекул, которые обусловлены самим фактом связности мономерных звеньев в цепь («линейной памятью») независимо от конкретной структуры близкодействующих корреляций.

Рассмотрим сначала случай, когда боковые цепи макромолекулы содержат всего по одному мономерному звену (рис. 1)<sup>2</sup>. В этом случае конформация цепи определяется набором радиус-векторов мономеров основной  $\mathbf{x}_i$  и боковых  $\mathbf{y}_i$  цепей. Пренебрегая объемными взаимодействиями, функцию распределения системы можно записать в виде

$$\rho = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N [\varphi_x(\mathbf{x}_i) + \varphi_y(\mathbf{y}_i)] / T \right\} \prod_{j=1}^N g_{||}(\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j) \prod_{j=1}^N g_{\perp}(\mathbf{y}_j - \mathbf{x}_j) \quad (1)$$

Здесь  $N$  — число боковых цепей в макромолекуле;  $\varphi_x$  и  $\varphi_y$  — эффективные

<sup>1</sup> Как и в случае линейных цепей, исключением является адсорбция на тонком прямом стержне, имеющая характер фазового перехода бесконечного рода [5].

<sup>2</sup> В конце статьи мы кратко обсудим противоположный предельный случай очень длинных боковых цепей.

потенциальные энергии мономеров соответствующих типов, обусловленные их взаимодействиями с адсорбентом (для практически наиболее важного случая адсорбции на плоскости поле  $\phi$  зависит только от нормальной к плоскости координаты и имеет характерный вид, изображенный на рис. 2, а);  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — корреляционные функции соседних мономер-

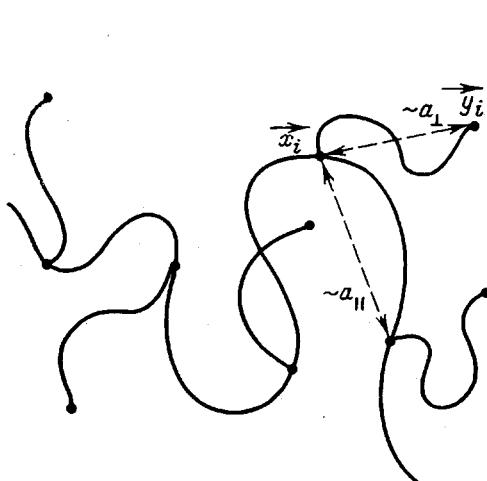


Рис. 1

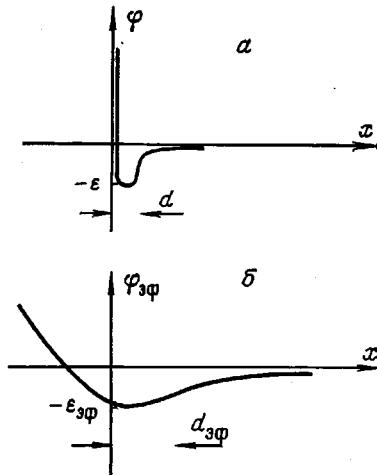


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение модели макромолекулы

Рис. 2. Характерная зависимость потенциальной энергии концевых звеньев боковых цепей от координат для случая адсорбции на плоскости (а) и характеристическая зависимость эффективной потенциальной энергии мономерных звеньев основной цепи (б)

ных звеньев соответственно основной и боковых цепей. Характерные среднеквадратичные расстояния  $a_{\parallel}$  и  $a_{\perp}$  определяются формулами

$$\int g_{\parallel}(\xi) d^3\xi = 1; \quad a_{\parallel}^2 = \int \xi^2 g_{\parallel}(\xi) d^3\xi \quad (2)$$

$$\int g_{\perp}(\xi) d^3\xi = 1; \quad a_{\perp}^2 = \int \xi^2 g_{\perp}(\xi) d^3\xi$$

Из структуры формулы (1) видно, что статистическая сумма рассматриваемой макромолекулы  $Z = \int \rho\{\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i\} \prod_i d^3x_i d^3y_i$ , равна статистической сумме линейной цепи с корреляциями  $g_{\parallel}$ , находящейся в эффективном потенциальном поле  $\varphi_{\text{эф}}(x)$ , определяемом формулой

$$\exp\{-\varphi_{\text{эф}}(x)/T\} = \exp\{-\varphi_x(x)/T\} \hat{g}_{\perp} \exp\{-\varphi_y(y)/T\}, \quad (3)$$

где

$$\hat{g}_{\perp}\chi(y) = \int g_{\perp}(x-y)\chi(y)d^3y \quad (4)$$

Этот результат позволяет на основании хорошо развитой теории адсорбции линейных цепей в той ее форме, которая изложена в работах [3, 4]<sup>3</sup>, сразу записать общие уравнения, определяющие структуру системы в адсорбированном состоянии. Функция распределения последнего из мономерных звеньев основной цепи должна быть основной собственной функцией интегрального уравнения вида

$$\hat{g}_{\parallel}\psi = \Lambda\psi \exp(\varphi_{\text{эф}}/T) \quad (5)$$

<sup>3</sup> В работах [3, 4] рассматривали задачу о цепи в произвольном внешнем поле  $\phi(\xi)$ ; обычная адсорбция является частным случаем этой ситуации.

Свободная энергия системы оказывается равной

$$F = -TN \ln \Lambda,$$

для плотностей чисел мономерных звеньев основной цепи и концевых мономерных звеньев боковых цепей получаются выражения вида

$$\Lambda n_x(\bar{x}) = \psi(\bar{x}) \hat{g}_{\parallel} \psi, \quad \Lambda n_y(y) = \hat{g}_{\perp} \{ (\hat{g}_{\parallel} \psi)^2 \} \hat{g}_{\perp}^{-1} \{ \psi / \hat{g}_{\parallel} \psi \}$$

Присутствие в последней формуле неограниченного оператора  $\hat{g}_{\perp}^{-1}$  имеет простой физический смысл. В адсорбированном состоянии флуктуации плотности линейной цепи малы [3, 4], однако даже при зафиксированном положении основной цепи концы боковых цепей могут независимо друг от друга перемещаться на расстояние  $\sim a_{\perp}$ . Поскольку эти флуктуации некооперативны, они сохраняются при всех состояниях макромолекулы, и именно они описываются оператором  $\hat{g}_{\perp}^{-1}$ .

Эффективная потенциальная энергия  $\varphi_{\text{eff}}$  зависит от температуры, однако эта зависимость, согласно формуле (3), аналитическая. Поэтому зависимость свободной энергии гребнеобразной макромолекулы от температуры имеет такие же особенности, как для линейной цепи. Это значит, что адсорбция гребнеобразной макромолекулы имеет характер фазового перехода второго рода (см. сноску 1). Естественно поставить вопрос о зависимости параметров этого перехода от безразмерной величины  $a_{\perp}/a_{\parallel}$ , определяющей близость рассматриваемой гребнеобразной макромолекулы к линейной.

Рассмотрим для простоты наиболее специфический случай, когда адсорбируются только концы боковых цепей, т. е.  $\varphi_x = 0$ . Такая ситуация может реализоваться, например, тогда, когда концы боковых цепей адсорбируются на границе раздела фаз, тогда как мономерные звенья основной цепи в одинаковой степени растворяются в обеих фазах. Мы увидим, что это довольно специальное предположение несущественно для основных качественных выводов.

Если  $\varphi_x = 0$ , а  $\varphi_y$  имеет такой вид, который изображен на рис. 2, а, то профиль эффективного поля  $\varphi_{\text{eff}}$ , согласно формуле (3), имеет вид, изображенный на рис. 2, б. Характерные параметры эффективного поля — ширина  $d_{\text{eff}}$  и глубина  $(-\varepsilon_{\text{eff}})$  потенциальной ямы выражаются формулами

$$d_{\text{eff}} \sim (d^2 + a_{\perp}^2)^{1/2},$$

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon + T \ln \left[ 1 + 2(e^{-\varepsilon/T} - 1) \int_{d/2}^{\infty} g_{\perp}(x) dx \right], \quad (6)$$

где  $d$  и  $(-\varepsilon)$  — ширина и глубина исходной адсорбирующей потенциальной ямы. Зависимость этих параметров от величины  $d/a_{\perp}$  показана на рис. 3.

Если  $a_{\parallel} \ll d_{\text{eff}}$ , то уравнение (5) сводится к дифференциальному уравнению типа уравнения Шредингера [4]. Согласно работе [7], в этом случае условие существования дискретного спектра, т. е. адсорбированного состояния, имеет вид  $\varepsilon_{\text{eff}} \geq (a_{\parallel}/d_{\text{eff}})^2$ , т. е., согласно уравнению (6),

$$\varepsilon > \begin{cases} T \ln(a_{\perp}/d) & \text{при } a_{\parallel}, \quad d \ll a_{\perp} \\ T(a_{\parallel}/d)^2 & \text{при } a_{\parallel}, \quad a_{\perp} \ll d \end{cases} \quad (7)$$

В противоположном предельном случае  $d_{\text{eff}} \ll a_{\perp}$  мы имеем дело с так называемой малой глобулой [4]. Вычисления, основанные на методах работы [8], приводят к условию адсорбированности вида

$$\varepsilon > \varepsilon_c |_{a_{\perp}=0} - \text{const} T(a_{\perp}/a_{\parallel})^2 \quad \text{при } a_{\parallel} \gg d, \quad a_{\perp}$$

Таким образом, вычисления могут быть доведены до конца для всех предельных случаев, когда одна из трех длин  $a_{\perp}$ ,  $a_{\parallel}$ ,  $d$  велика по сравнению с

остальными. В этих же предельных случаях нетрудно найти и структуру адсорбированного состояния, в частности, например толщину адсорбционного слоя. Результат имеет вид вблизи точки перехода

$$D_{\parallel} \sim \frac{a_{\parallel}}{(\Delta c)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(\varepsilon/T)_c}{(\varepsilon/T) - (\varepsilon/T)_c},$$

$$D_{\perp} \sim (a_{\perp}^2 + D_{\parallel}^2)^{\frac{1}{2}};$$

вдали от точки перехода

$$D_{\parallel} \sim D_{\perp} \sim d_{\text{эфф}}$$

Здесь  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — характерные толщины слоев, в которых распределены соответственно мономерные звенья продольной цепи (с плотностью  $n_x$ ) и концы боковых цепей (с плотностью  $n_y$ ). Через  $\Delta c$  обозначен скачок теплоемкости при переходе<sup>4</sup>.

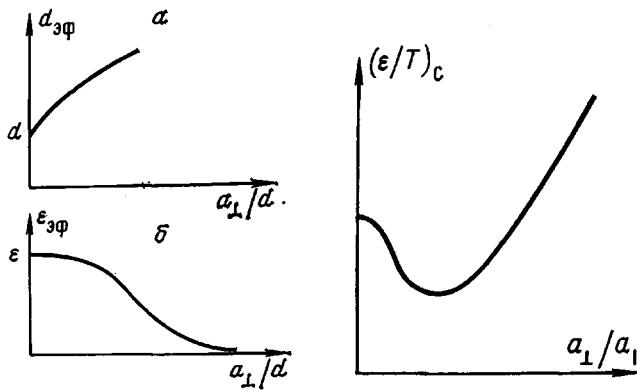


Рис. 3

Рис. 3. Характерные зависимости параметров эффективной потенциальной ямы от длин боковых цепей:  $a$  — ширина,  $b$  — глубина

Рис. 4. Немонотонная зависимость критической энергии сорбции от безразмерного параметра  $a_{\perp}/a_{\parallel}$ , определяющего структуру макромолекулы ( $a_{\perp}/a_{\parallel}=0$  отвечает линейной макромолекуле,  $a_{\perp}/a_{\parallel} \rightarrow \infty$  отвечает звездообразной макромолекуле)

На рис. 4 представлена зависимость критического значения параметра  $(\varepsilon/T)_c$  от отношения  $a_{\perp}/a_{\parallel}$ . Немонотонность зависимости  $(\varepsilon/T)_c$  от  $a_{\perp}/a_{\parallel}$  имеет простой физический смысл. Пока параметр  $a_{\perp}/a_{\parallel}$  мал, речь идет об адсорбции почти линейной цепи. Мономерные звенья основной цепи «чувствуют» адсорбент через коротенькие боковые цепи, т. е. на несколько увеличении расстоянии (рис. 3, а) это облегчает адсорбцию. Однако общий характер процесса, связанный с конкуренцией энергетического выигрыша сорбции с энтропийным проигрышем образования петель в цепи, сохраняется. Если же параметр  $a_{\perp}/a_{\parallel}$  становится большим, то помещение концов боковых цепей в адсорбирующую потенциальную яму в значительной мере перестает быть связанным с образованием петли основной цепью. С ростом параметра  $a_{\perp}/a_{\parallel}$  концы боковых цепей становятся все более независимыми. Соответственно при  $a_{\perp} \rightarrow \infty$  фазовый переход исчезает, критическая энергия обращается в бесконечность.

Гребнеобразная макромолекула при  $a_{\perp} \gg a_{\parallel} N^{\frac{1}{2}}$  становится фактически звездообразной. В этом случае, согласно формуле (7),  $(\varepsilon/T)_c \sim \ln N$  — результат, как раз соответствующий некооперативному поведению боковых цепей.

<sup>4</sup> Напомним, что свободная энергия вблизи точки перехода равна

$$F = -\frac{1}{2} NT_c \left[ \frac{(\varepsilon/T)_c}{(\varepsilon/T)} - 1 \right]^2 (\Delta c).$$

Обсудим теперь кратко вопрос об адсорбции разветвленной макромолекулы с большим числом мономерных звеньев в каждой боковой цепи. Для этого случая нетрудно развить теорию, аналогичную изложенной выше. Однако при этом оказывается неверным утверждение об аналитической зависимости  $\Phi_{\text{af}}$  от температуры [9]. Это означает, что в системе могут происходить два разных фазовых перехода второго рода, связанных с адсорбцией основной и боковых цепей. Оба они могут быть подробно исследованы с помощью изложенных выше методов.

В заключение отметим, что если наиболее сильно взаимодействуют с поверхностью мономеры не боковых, а основной цепи, то боковые цепи сорбируются практически независимо друг от друга. Если каждая боковая цепь содержит небольшое число мономерных звеньев, то сорбция боковых цепей происходит плавно, некооперативно; она может иметь характер резкого кооперативного явления только при длинных боковых цепях, когда сорбция каждой боковой цепи близка к фазовому переходу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
2. Birshtein T. M. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 715.
3. Лифшиц И. М. Ж. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, № 6, с. 2408.
4. Lifshits I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, № 3, p. 683.
5. Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 5, p. 2130.
6. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физич. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1963.
8. Гросберг А. Ю., Либероль Б. Д. Биофизика, 1976, т. 21, № 4, с. 610.
9. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15.XII.1980

УДК 541.64:537.226:547.(458.82+26'117)

#### ДИПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЕ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ДИБУТИЛФТАЛАТОМ И КАСТОРОВЫМ МАСЛОМ

Стецовский А. П., Шидяков С. И., Копытова Д. И.,  
Тарасова Л. В., Рогов Н. Г.

Нитроцеллюлоза (НЦ) — широко используемый в промышленности материал, причем используемый только в пластифицированном состоянии. В связи с этим изучение процессов взаимодействия НЦ с пластификаторами представляет не только научный интерес, но имеет и большое практическое значение. Исследования диэлектрических свойств пластифицированных полимеров показали возможность получения методами диэлектрической спектрометрии ценной информации о механизмах процессов взаимодействия полимеров с пластификаторами [1—6]. Однако число работ, посвященных исследованию диэлектрических свойств пластифицированной НЦ, крайне ограничено [7, 8]. Настоящая статья восполняет в известной степени этот пробел и посвящена исследованию диэлектрических свойств НЦ, пластифицированной широко используемыми на практике пластификаторами: дигидроталатом (ДБФ) и касторовым маслом, из которых первый является по отношению к НЦ пластификатором молекулярного, а второй — структурного типа [9].

Исследовали бинарные системы НЦ — ДБФ и НЦ — касторовое масло. Использовавшаяся НЦ имела следующие характеристики: содержание азота по Лунге 12%, степень полимеризации по данным вискозиметрии 350. Бинарные системы получали: