

Как видно из рис. 3, наблюдается качественная корреляция между сорбционной емкостью хитина и хитозана (по отношению к воде, спирту, фенолу и лизоциму) и кристалличностью. Некоторые отклонения от прямолинейной зависимости, возможно, связаны с тем, что сорбционная емкость этих полимеров зависит не только от объема аморфной фазы, но и от внутреннего строения самих аморфных участков.

Таким образом, можно оценить окислительную стабильность и сорбционную емкость хитина и хитозана на основании степени кристалличности этих полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mazzarelli R. A. A. Chitin. Pergamon Press, 1977, p. 305.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 589.
3. Феофилова Е. П. Дис. на соискание уч. ст. доктора биологических наук, М.: Ин-т микробиологии АН СССР, 1977.
4. Нето Акоста О. М., Энрикес Родригес Р. Д., Витовская Г. А., Елинов Н. П. Прикл. биохимия и микробиология, 1977, т. 13, вып. 5, с. 782.
5. Феофилова Е. П., Терешина В. М., Иванова Н. И., Генин Я. В., Гопенгауз Ф. Л. Прикладная биохимия и микробиология, 1980, т. 16, вып. 3, с. 377.
6. Mazzarelli R. A. Natural Helatin Polymers. Pergamon Press, 1973, p. 45.
7. Мартынов М. А., Вылегжанова К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 5.
8. Кирюшин С. Г., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1428.
9. Серенкова Н. А., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 1, с. 919.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Институт микробиологии АН СССР

12.V.1981

Институт элементоорганических

соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

УДК 541.64:539.199

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ

Гриевцов А. Г., Мазо М. А.

Известно несколько подходов к описанию физической кинетики системы, содержащей макромолекулу [1, 2]. Однако традиционными подходами удалось исследовать лишь некоторые упрощенные модели (например, модель Рауза). Вычисление коэффициентов физической кинетики для более реалистических моделей полимерных цепей из первых принципов (т. е. по молекулярным данным) потребовало разработки и применения методов численного моделирования — методов Монте-Карло [3] и молекулярной динамики [4].

Молекулярно-динамическое моделирование позволяет исследовать локальные (относящиеся к отдельным узлам или звеньям) динамические характеристики полимеров, их растворов и олигомеров [5—7]. В данном сообщении приводятся результаты молекулярно-динамического изучения зависимости от температуры локальной подвижности узлов цепных молекул с жесткими геометрическими связями и молекул растворителя, тождественных мономерам.

Рассматриваются три девятизвенных цепочки (10 одинаковых мономеров) в расплаве из 170 таких же мономеров, находящихся в кубической ячейке с ребром $L \approx 22,19 \text{ \AA}$ и с периодическими граничными условиями. Все мономеры, за исключением соседних вдоль цепи, взаимодействуют

между собой с потенциалом Леннарда – Джонса

$$U=4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Расстояние l между соседними мономерами в цепочке фиксировано. Расчеты проводили со следующими значениями параметров: $\epsilon_0=1,65 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\sigma=3,4$ Å, $l=3,816$ Å, плотность системы $\rho=1,216$ г/см³.

Движения в системе рассматриваются в рамках классической механики. Вычислительный алгоритм описан ранее [8]. Полная энергия системы сохранялась не хуже 0,01%, что потребовало выбора шага интегрирования $\sim 3 \cdot 10^{-14}$ с на ЭВМ.

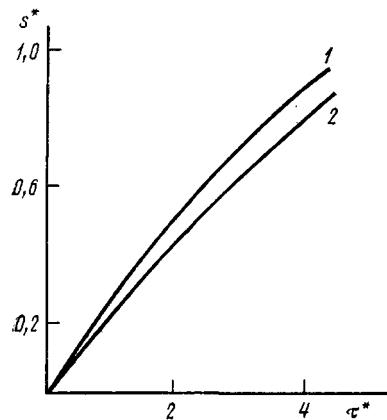


Рис. 1

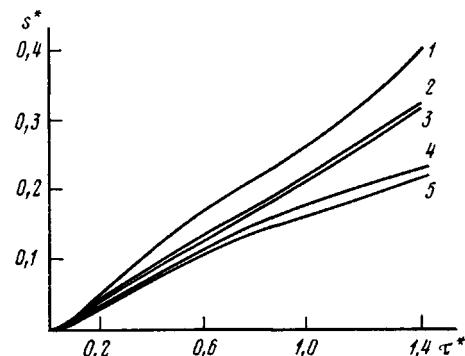


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднего квадрата смещения мономеров цепочки от времени при относительно больших временах и приведенной температуре $\theta^*=0,99$: 1 – концевой мономер, 2 – среднее по всем срединным мономерам

Рис. 2. Зависимость среднего квадрата смещения мономеров цепочки от времени при $\theta^*=0,99$: 1 – концевой мономер, 2 – второй, 3 – третий, 4 – четвертый, 5 – пятый от края мономер

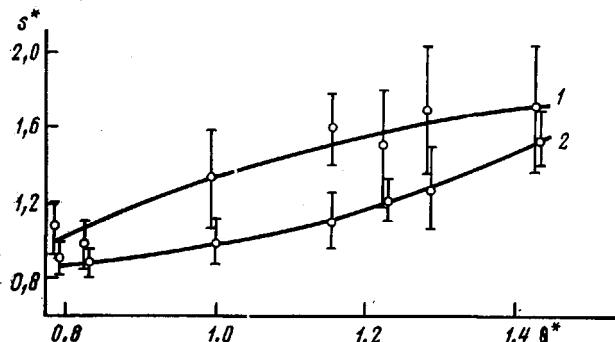


Рис. 3. Локальная подвижность мономеров в цепочке при разной температуре и $\tau^*=1,4$: 1 – концевой мономер, 2 – среднее по всем срединным мономерам (показан средний разброс в серии)

В качестве основной характеристики подвижности изучалось среднеквадратичное смещение мономеров

$$\rho_i(\tau)=\langle [\mathbf{r}_i(t+\tau)-\mathbf{r}_i(t)]^2 \rangle, \quad (2)$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ – радиус-вектор i -й частицы в момент времени t , а угловые скобки означают усреднение по t . Для каждого значения полной энергии системы, являющейся интегралом движения, проводилась серия из нескольких «экспериментов», отличающихся начальными данными. Как было показано в работе [9], микроскопические консервативные схемы с одинаковыми

плотностями, объемами и энергиями имеют равные температуры, определяемые как средние по времени «эксперимента» значения кинетической энергии, приходящейся на степень свободы молекулы растворителя.

Результаты вычислений приведены на рис. 1–3, где используются следующие приведенные единицы: $\tau^* = \tau/t_0$, $s^* = \rho(\tau^*)/\sigma^2$, $\Theta^* = kT/\varepsilon_0$ ($t_0 = 2,15 \cdot 10^{-12}$ с – период колебаний частицы внутри потенциальной ямы вида (1), а ε_0 и σ – параметры (1)).

В предположении локального равновесия средний квадрат смещения i -го узла полимерной молекулы можно представить в виде ряда

$$\rho_i(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j \tau^{2j+2}}{(2j+2)!} \langle r_i^{(j+1)^2} \rangle, \quad (3)$$

где $\langle r_i^{(j)^2} \rangle$ – средний по времени или по ансамблю квадрат j -й производной по времени радиуса-вектора. При малых временах ряд (3) хорошо описывает экспериментальные данные для конденсированных сред [10]. Удерживая в формуле (3) первый член и применяя теорему Шноля [11, 12], получим

$$\rho_0(\tau) > \rho_1(\tau) > \rho_2(\tau) \dots > \rho_n(\tau), \quad (4)$$

где $\rho_0(\tau)$, $\rho_1(\tau)$ и $\rho_n(\tau)$ – средние квадраты смещения молекулы растворителя, концевого узла цепи и центрального узла соответственно. Полученное соотношение (4) объясняет порядок расположения кривых на рис. 1, 2 и соответствующие результаты работы [6]. Если вычислять коэффициенты диффузии узлов цепи так же, как это делается для молекул простых жидкостей с помощью ряда (3) [10], то в нашем случае получим

$$D_1 \geq D_2 \geq \dots \geq D_n, \quad (5)$$

где подстрочные индексы имеют тот же смысл, что и в соотношении (4). Неравенства (5) учитывают то, что эффективное число «степеней свободы» узлов цепочки различно [12].

Как видно из рис. 1, при $\tau^* < 0,2$ подвижность частиц определяется главным образом их средней кинетической энергией, так же как и в газах. При больших временах характер подвижности узлов цепи меняется, и в интервале $0,3 \leq \tau^* \leq 4$ на нее заметно влияет наличие валентных связей и дальних взаимодействий. Из рис. 1 и 2 видно, что в этом диапазоне $\rho(t) \sim t^\alpha$, где $\alpha < 1$. Это согласуется с теорией Деженна [13] для достаточно больших цепей и времени, а также с результатами аналогичных расчетов [6] для одной длинной цепи.

Температурная зависимость локальной подвижности, представленная на рис. 3, свидетельствует о том, что при приближении к тройной точке и при достаточно высоких (критических) температурах разница в подвижности концевых и центральных узлов уменьшается. Это показывает, что при экстремальных температурах эффективное число «степеней свободы» узлов меняется.

Как было показано в работе [14], для свободных частиц $D = 2,43 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 98 К. У нас для близких (сольватированных) к цепочке частиц (D_s) и дальних (D_u) получено: $D_s = 2,22 \cdot 10^{-5}$ и $D_u = 2,42 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 118,8 К; $D_s = 3,57 \cdot 10^{-5}$ и $D_u = 4,30 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 138,7 К.

Следовательно, молекулярно-динамические эксперименты использованного нами типа эффективны для исследования сольватных оболочек цепных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamakawa H. Modern Theory of Polymers Solutions. N. Y.: Harper and Row, 1971, p. 419.
2. de Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. L.: Cornell University Press, 1979, p. 325.

3. Bixon M. Annual Rev. Phys. Chem., 1976, v. 27, p. 65.
4. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 5, с. 1096.
5. Грибцов А. Г., Мазо М. А., Чалых А. Е. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. Диффузионные явления в полимерах. Рига, 1977, ч. 1, с. 47.
6. Gotlib Yu. Ya., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 602.
7. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г. Высокомолек. соед., Б., 1981, т. 23, № 2, с. 121.
8. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. ч. III.—М., 1972, 38 с. (Препринт/Ин-т прикл. математики АН СССР: № 4).
9. Грибцов А. Г. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 1, с. 250.
10. Казанова Г., Леви А. В кн.: Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1973, с. 206.
11. Шноль Э. Э. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 8, с. 573.
12. Шноль Э. Э. О подвижности концевых атомов длинных молекул.— М., 1974, 24 с. (Препринт/Ин-т прикл. математики, АН СССР: № 74).
13. de Gennes P.-G. Physics, 1967, v. 3, № 1, p. 37.
14. Rahman A. Phys. Rev. A, 1964, v. 136, № 2, p. 405.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1981

УДК 541.64:543.422.23

ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СОСТОЯНИЕ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА И ЕГО СТУДНЯХ

Загайнов Б. М., Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В.

Ранее [1] нами проводилось исследование структурообразования и молекулярной подвижности в студнеобразующих растворах полисульфонамида (ПСА) в ДМАА. Данная работа посвящена исследованию ядерной релаксации и состоянию молекул растворителя в растворах ПСА и его студнях с помощью импульсного метода ЯМР.

Для исследования использовали ПСА с $\bar{M}_v=7 \cdot 10^4$. Перед приготовлением образцов пленки ПСА подсушивали под вакуумом при 100° с целью удаления сорбированной воды. В качестве растворителя использовали ДМАА марки х.ч. Растворы готовили непосредственно в запаянных пирексовых ампулах. Диапазон исследованных концентраций ПСА составил до 15 вес.%.

Измерение времен релаксаций T_1 и T_2 осуществляли на модифицированной установке, описанной в работе [2], на резонансной частоте протонов 40 МГц. Произведенные изменения в задающем кварцевом генераторе, передатчике и программе позволили получать серию импульсов в модификации Мейбума – Гилла [3], что позволило расширить пределы измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 до десятков секунд и повысить точность его измерения. Определение коэффициента трансляционной самодиффузии D_t проводилось на установке [4] методом постоянного градиента магнитного поля с погрешностью измерения 5%.

В исследованных объектах вклад в сигнал ЯМР дают протоны ПСА и ДМАА. Однако учитывая не очень высокие концентрации растворов ПСА, а также небольшое содержание протонов в самом ПСА, вклад протонов ПСА в сигнал ЯМР составлял даже для растворов наибольшей (15%-ной) концентрации всего 7,8%. Эта величина лежит в пределах погрешностей измерения, поэтому получаемые результаты были отнесены к молекулам растворителя, как это делается, например, в работах [5, 6].

Макроскопическая вязкость растворов полимеров может возрастать на несколько порядков по сравнению с чистыми растворителями [7]. Однако, как было показано в работе [5], по поглощению ультразвука и измерениям T_1 в различных растворах полимеров, наблюдается малое изменение подвижности молекул растворителя при увеличении концентрации полимера в растворе. Из рис. 1 видно, что концентрационные зависимости величин T_1 и T_2 уменьшились всего в несколько раз; это указывает на со-