

**КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ,
ПРИВИТЫХ К ТВЕРДОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Жулина Е. Б.

Изучение конформаций макромолекул вблизи поверхностей (как адсорбирующих, так и инертных) интересно как с точки зрения теории, так и в прикладном аспекте: в связи с созданием приповерхностных полимерных слоев с заранее заданными свойствами, флоккуляцией и стабилизацией коллоидов и т. д. Важной задачей является исследование мицеллобразования в растворах и расплавах сополимеров, когда блоки одного компонента образуют плотное ядро мицеллы, непроницаемое для «привитых» к нему блоков второго компонента.

Рассмотрим методом скейлинга [1, 2] систему длинных ($N \gg 1$) полимерных цепей, привитых одним концом к непроницаемой сферической поверхности радиуса R_s . Ограничимся рассмотрением гибких макромолекул (длина a и толщина d сегмента цепи примерно совпадают и приняты за единицу длины, т. е. $a \approx d \approx 1$), энергетически безразличных к поверхности, в хорошем растворителе ($\tau = (T - \theta)/T \approx 1$). Пусть площадь σ , приходящаяся на цепь, не слишком велика, так что соседние полимерные цепи перекрыты.

$$1 \ll \sigma^{\nu} \ll R_s \sim N^{\nu}, \quad (1)$$

где R_s — радиус Флори изолированной макромолекулы в растворе, а общее число цепей P , прикрепленных к поверхности, велико

$$P \sim R_s^2 / \sigma \gg 1 \quad (2)$$

Прежде чем перейти к анализу такой системы, остановимся коротко на результатах работ [2, 3], где рассматривался случай плоской поверхности ($R_s \rightarrow \infty$). (Численные расчеты такой системы проводились в работе [4].) При выполнении условия (1), обеспечивающего перепутывание макромолекул, плоский приповерхностный слой высоты D_0 представляет собой трехмерный полуразбавленный раствор концентрации $c = N / \sigma D_0$ [2, 3], элементом которого является блоб — участок цепи в объеме радиуса корреляции плотности звеньев в системе ξ .

Как известно [1], макромолекулу в полуразбавленном растворе можно представить в виде гауссовой цепи из блобов размера

$$\xi \approx c^{-3/4}$$

(Напомним, что все численные коэффициенты в обсуждаемых зависимостях опущены). Число звеньев, образующих блоб,

$$n \approx \xi^{4/3}$$

Тогда средний квадрат расстояния между концами макромолекулы

$$\bar{R}^2 \approx \xi^2 m \approx N c^{-1/4}$$

где $m = N/n$ — число блобов, образованных одной цепью. Концентрационная свободная энергия цепи (измеренная в единицах kT)

$$F_1 \approx N c^{5/4} \approx m$$

Упругая свободная энергия, возникающая за счет растяжения цепей в слое,

$$F_2 \approx D_0^2 / \bar{R}^2$$

Минимизация суммарной свободной энергии

$$F=F_1+F_2$$

с учетом приведенных формул определяет равновесные характеристики слоя

$$D_0 \approx N\sigma^{-\frac{1}{2}}$$

$$C_0 \approx \sigma^{-\frac{3}{2}}$$

$$m \approx N\sigma^{-\frac{5}{4}}$$

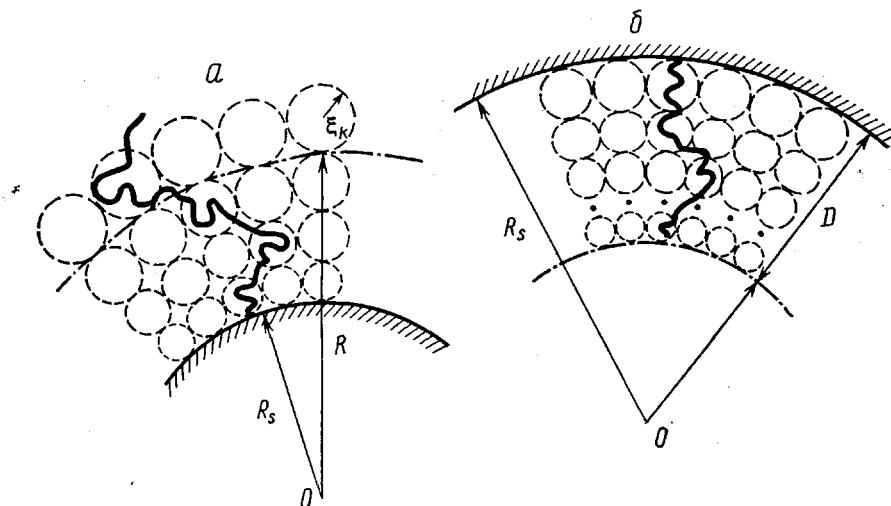
$$\xi \approx \sigma^{\frac{1}{2}}$$

Полимерные цепи в слое сильно вытянуты

$$D_0 \approx m\xi,$$

а слой представляет собой плотноупакованную систему блобов.

При рассмотрении сферической поверхности и выполнении условия (1), обеспечивающего перекрывание полимерных цепей, будем по-прежнему исходить из блобной картины слоя, учитя, однако, тот факт, что



Схематическое изображение макромолекулы в приповерхностном слое у выпуклой (а) и вогнутой (б) сферических поверхностей. Штрих-пунктиром выделены блобы

размер блоба изменяется по мере удаления от поверхности. Представление сферического слоя в виде системы растущих или уменьшающихся блобов основывается на предположении, что характеристики слоя слабо меняются на расстояниях $\rho \ll R$ (R – радиус кривизны) и по порядку величины такие же, как для плоской поверхности. В данном случае (рисунок) роль ρ играет ξ_k , а $R \approx R_s + \sum_0^{k-1} \xi_i$. Как будет видно ниже, условие

$$\xi_k \ll R_s + \sum_0^{k-1} \xi_i \quad (3)$$

выполняется одновременно с неравенством (2).

Выпуклая сферическая поверхность. Рассмотрим сначала случай выпуклой сферической поверхности (рисунок, а). Размер первого (примыкающего к поверхности) блоба $\xi_0 \approx \sigma^{\frac{1}{2}}$. Исходя из простых геометрических

соображений имеем для следующих блобов

$$\xi_1 \approx \xi_0 (1 + \sigma^{1/2} / R_s)$$

$$\xi_k \approx \xi_{k-1} (1 + \sigma^{1/2} / R_s) \approx \xi_0 (1 + \sigma^{1/2} / R_s)^k \approx \sigma^{1/2} \exp(\alpha k),$$

где $\alpha = \sigma^{1/2} / R_s \ll 1$ в силу условия (2). Из последней формулы непосредственно следует, что

$$R_s + \sum_0^{k-1} \xi_i \approx \frac{\sigma^{1/2} e^{\alpha k}}{\alpha} \approx \frac{\xi_k}{\alpha}$$

Таким образом, неравенство (3) выполнено.

Высота образующегося слоя

$$D \approx \sum_0^{m-1} \xi_i \approx \sigma^{1/2} \frac{e^{m\alpha} - 1}{\alpha},$$

а свободная энергия в расчете на одну цепь

$$F \approx m$$

Для определения числа блобов m воспользуемся соотношением

$$n_k \approx \xi_k^{1/2}$$

связывающим размер блоба ξ_k с числом n_k входящих в него мономерных звеньев. Тогда

$$N = \sum_0^{m-1} n_k \approx \sigma^{1/2} \frac{e^{m\alpha} - 1}{\alpha} \quad (4)$$

Последнее уравнение определяет число блобов m как функцию параметров системы R_s , σ и N . Будем искать его решение для двух следующих предельных случаев.

$\alpha \ll 1, m \alpha \ll 1$. Разложив в ряд числитель в формуле (4) и ограничившись первым ненулевым членом разложения, получаем

$$m \approx N \sigma^{-1/2} \quad (5)$$

$$D \approx N \sigma^{-1/2},$$

что совпадает с результатами работы [2] для плоской поверхности. Нетрудно оценить область применимости соотношений (5). Из условия $m\alpha \ll 1$ получаем, что макромолекулы не «чувствуют» кривизны поверхности при радиусах кривизны

$$R_s \gg R_s^* \approx N \sigma^{-1/2}$$

С ростом кривизны поверхности ($R_s < R_s^*$) система переходит в другой крайний режим, рассматриваемый ниже.

$\alpha \ll 1, m \alpha \gg 1$. В этом случае $e^{m\alpha} \gg 1$ и, пренебрегая единицей в числителе формулы (4), получаем

$$m \approx \frac{R_s}{\sigma^{1/2}} \ln \left(\frac{N \sigma^{-1/2}}{R_s} \right) \equiv K P^{1/2},$$

где

$$K \gg 1 \text{ и}$$

$$D \approx N^{1/2} R_s^{1/2} \sigma^{-1/2} \approx N^{1/2} P^{1/2}$$

Как видно из этих формул, при сравнительно небольших радиусах кривизны $R_s \ll R_s^*$ характеристики полимерного слоя определяются помимо

N лишь полным числом *P* макромолекул, пришитых к поверхности. Сама макромолекула представляет собой деформированные клубки, вытянутые нормально к сферической поверхности. При этом степень деформации

$$\gamma = \frac{D}{R_F} \approx P^{1/4}$$

растет с увеличением *P*.

Средняя концентрация мономерных звеньев *c* в слое в отличие от плоскостного режима уменьшается по мере удаления от поверхности. Найдем закон изменения концентрации *c*=*c*(*r*). Концентрация звеньев в *k*-ом блоке, находящемся на расстоянии

$$r \simeq \sum_0^{k-1} \xi_i \approx \frac{e^{\alpha k} - 1}{\alpha} \sigma^{1/4}$$

от поверхности, определяется формулой

$$c_k \simeq \xi_k^{-1/4} \approx \sigma^{-1/4} e^{-\alpha k / 4}$$

На маленьких расстояниях *r*≈*R*_s имеем (в соответствии с принятым приближением)

$$c(r) \simeq c_0 \simeq \sigma^{-1/4}$$

На больших расстояниях *r*≈*R*_s, отвечающих условию $\alpha k \gg 1$

$$r \approx R_s e^{\alpha k}$$

и, следовательно

$$c(r) \simeq \sigma^{-1/4} \left(\frac{R_s}{r} \right)^{1/4} \simeq P^{1/4} r^{-1/4}$$

Вогнутая сферическая поверхность. Рассмотрим теперь случай вогнутой сферической поверхности (рисунок). При больших радиусах кривизны *R*, характеристики слоя по-прежнему описываются формулами (5), которые вытекают из рассмотренных уравнений при замене α на $-\alpha$ (что соответствует переходу от выпуклой поверхности к вогнутой) и последующем разложении экспоненциальных членов ($m|\alpha| \ll 1$). В этих условиях полимерный слой толщины *D* находится в плоскостном режиме: концентрация звеньев *c* постоянна по всему объему слоя, радиус корреляции плотности $\xi_0 \approx \sigma^{1/4}$. При малых *R*_s, когда полимерные цепи однородно заполняют все пространство внутри сферы, система находится в обычном режиме трехмерного полуразбавленного раствора со средней концентрацией

$$c \simeq \frac{PN}{R_s^3} \simeq \frac{N}{R_s \sigma},$$

где свободная энергия $F(c) \simeq N \cdot c^{6/4}$ и размеры цепей $\bar{R}^2(c) \simeq N \cdot c^{-1/4}$. С увеличением *R*_s радиус корреляции $\xi \approx c^{-1/4}$ растет и достигает значения $\xi_0 \approx \sigma^{1/4}$, характерного для плоскостного режима при $R_s \approx N \sigma^{-1/4}$. Как показывает анализ, в случае вогнутой сферической поверхности существует переходная область значений *R*_s (разделяющая плоскостной режим и режим полуразбавленного раствора), в которой реализуется режим деформированных клубков, рассмотренный выше. Однако узость области ее существования ($k_1 N \sigma^{-1/4} < R_s < k_2 N \sigma^{-1/4}$, где k_1 и k_2 — некоторые численные коэффициенты) не позволяет провести здесь анализа характеристик слоя, оставаясь в рамках принятого формализма.

Автор выражает глубокую благодарность А. М. Скворцову и Т. М. Бирштейну за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daoud M., Jannink G. J. Phys., 1976, v. 37, № 8, p. 973.
2. Alexander S. J. Phys., 1977, v. 38, № 8, p. 983.
3. Бирштейн Т. М., Жулина Е. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1862.
4. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2061.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VIII.1982

УДК 541.64:532.77:547.1'128

О СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

*Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Степанова Е. Е.,
Сипягина М. А., Павлова С.-С. А.*

Ранее было показано [1], что полимеризация *цис*-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклогексилоксана (**I**) в присутствии переносчика цепи — тетракис-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси) силана (**II**) и инициатора реакции — триметилсиланолята калия протекает по механизму «живых цепей». В выбранных условиях реакции (в блоке, при 105°, соотношение **II**:**I**=1:60 в молях) образуется полиметилфенилсилоксан звездообразной структуры с атомом Si в центре звезды (ПМФС-Si) [1]. Оценка его гидродинамических и молекулярных параметров показала [1], что при использовании в качестве переносчика цепи **II** образуется полимер, молекулы которого имеют тетрафункциональное звездообразное строение с одним центром ветвления на молекулу.

Совместная полимеризация **I** и переносчика цепи тетракис-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилтрисилоксано-7-гидрокси)титана (**III**) привела к получению полимера ПМФС-Ti, молекулам которого была приписана структура с числом ветвлений $m > 1$ [1]. Такое различие в структурах молекул ПМФС, полученных в одних и тех же условиях, но при использовании разных переносчиков цепи потребовало дальнейшего рассмотрения.

Отличительная особенность рассматриваемой «живой» полимеризации в присутствии переносчика цепи — большая скорость процесса. Нарастание характеристической вязкости $[\eta]$ продуктов полимеризации происходит в первые 5–10 мин и практически заканчивается через 1 ч [1]. В работе [2] было показано, что в процессе анионной полимеризации происходит частичная перегруппировка шестичленного цикла в восьмичленный. Это осложняло контроль за ходом реакции по количеству израсходованного мономера в каждый данный момент времени. Поэтому за ходом реакции в данной работе следили по изменению ММ (рис. 1). Результаты, полученные в данной работе и в работе [1], показали, что при использовании в качестве переносчика цепи звездообразных **II** и **III** через 3 и 5 мин полимеризации образующиеся полимеры имели значение индекса полидисперсности, достаточно близкое к расчетному для полимеров, имеющих форму тетрафункциональной звезды (табл. 1). Однако, как видно из табл. 1, при одном и том же режиме полимеризации ПМФС-Ti с атомом Ti в центре звезды имеют существенно меньшую ММ, чем подобный ПМФС-Si. Ввиду того что в работе [1] была подтверждена тетрафункциональная звездообразная структура молекул ПМФС-Si при использовании в качестве переносчика цепи **II**, возникла необходимость уточнить струк-