

определенные по углам ориентации M_w/M_n и по диффузионно-седиментационному анализу M_z/M_w , в пределах погрешности эксперимента действительно практически совпадают независимо от типа используемого распределения. Это значит, что тщательное измерение углов ориентации в явлении эффекта Максвелла может служить методом определения полидисперсности фракций полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А., Смирнов К. П., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25 А, № 9, с. 1922.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 382.
3. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
4. Погодина Н. В., Пожицкило К. С., Мельников А. Б., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2454.
5. Cerf R. J. Chem. Phys., 1951, v. 48, № 1-2, p. 85.
6. Peterlin A. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, p. 45.
7. Noda I., Hearst I. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
8. Peterlin A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 1, p. 224.
9. Daut U. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 141.
10. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 102.

Институт физики
при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
25.1.1983

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИШИТЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С АДсорБИРУЮЩЕЙСЯ МЕТКОЙ НА КОНЦЕ

Скворцов А. М., Горбунов А. А., Прямыцын В. А.

Одним из способов химической модификации адсорбентов является пришивка к их поверхности полимерных молекул. Для исследования конформаций таких молекул используют, в частности, метод спиновой метки. С этой целью к свободному концу пришитой цепи присоединяют метку — низкомолекулярное вещество, как правило, с гидроксильным или нитроксильным радикалом — и снимают ее спектр. Обычно в эксперименте этот радикал, т. е. конец цепи, оказывается сорбционно-активным, для остальных же звеньев цепи адсорбент является инертным.

Простейшей моделью такой системы может служить пришитая к плоскости изолированная гауссова цепь, конец которой способен адсорбироваться с некоторой энергией ε (энергетические величины ниже будут выражаться в единицах kT). В работе [1] матричным методом были численно рассчитаны средняя высота конца цепи над адсорбентом $\langle h \rangle$, среднее число звеньев цепи на поверхности $\langle m \rangle$, число конформаций цепи, когда ее конец находится над плоскостью Z_f и число петлеобразных состояний Z_s , когда конец попал на поверхность. Макромолекула моделировалась цепью на шестиходовой кубической решетке. Оказалось, что численные результаты хорошо описываются эмпирическими соотношениями

$$\begin{cases} \ln \frac{Z_f}{Z_s} = \varepsilon + \ln N - 1,4 \\ \langle m \rangle = -0,2\varepsilon + 0,02N + 7 \\ \langle h \rangle = [a_1 \exp(-\varepsilon) + a_2]^{-1}, \end{cases} \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — убывающие функции длины цепи N .

Представляет интерес получить подобные зависимости аналитически. Рассмотрим также, к каким эффектам приводит слабая адсорбируемость звеньев макромолекулы, и обсудим имеющиеся в литературе экспериментальные данные [2, 3].

Рассмотрим гауссову цепь, находящуюся внутри щелевидной поры шириной D . Если стенки поры сорбционно не активны, то вероятность $G_N(x', x)$ найти концы цепи в точках с координатами x', x равна [4, 5]

$$G_N(x', x) = (2\sqrt{\pi}R)^{-1} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[-\frac{(x-x'-2kD)^2}{4R^2} \right] - \exp \left[-\frac{(x+x'-2kD)^2}{4R^2} \right] \right\}, \quad (2)$$

где x — координата, нормальная к стенкам поры, а $R = (Nb^2/6)^{1/2}$ — радиус инерции цепи.

Поместим начало цепи на маленькое расстояние λ от стенки поры (это соответствует ее пришивке). Тогда при $D \gg R$

$$G_N(\lambda, x) \approx (\sqrt{\pi}R)^{-1} \operatorname{sh} \left(\frac{x\lambda}{2R^2} \right) \exp \left[-\frac{(x^2 + \lambda^2)}{4R^2} \right] \approx x\lambda (2\sqrt{\pi}R^3)^{-1} \exp \left[-\frac{x^2}{4R^2} \right] \quad (3)$$

Теперь нетрудно получить статистическую сумму пришитой цепи, конец которой может адсорбироваться в слое толщиной δ

$$Z = Z_s(N, \varepsilon) + Z_f(N) = \exp(-\varepsilon) \cdot \int_0^{\delta} G_N(\lambda, x) dx + \int_{\delta}^{\infty} G_N(\lambda, x) dx = \lambda (\sqrt{\pi}R)^{-1} \left(1 + q \frac{\delta^2}{4R^2} \right), \quad (4)$$

где $q = \exp(-\varepsilon) - 1$.

Средняя высота конца цепи равна

$$\langle h \rangle = Z^{-1} \left\{ \int_0^{\infty} x G_N(\lambda, x) dx + q \int_0^{\delta} x G_N(\lambda, x) dx \right\} = \sqrt{\pi}R \left(1 + \frac{q\delta^2}{4\sqrt{\pi}R^3} \right) \left(1 + q \frac{\delta^2}{4R^2} \right)^{-1} \quad (5)$$

При малых энергиях адсорбции концевой группы $-\varepsilon < 2 \ln(2R/\delta)$

$$\langle h \rangle \approx \sqrt{\pi}R \left(1 + \frac{\varepsilon\delta^2}{4R^2} \right) \approx \sqrt{\frac{\pi}{6}} bN^{1/2}, \quad (6)$$

а при больших $-\varepsilon > 3 \ln(2R/\delta)$

$$\langle h \rangle \approx \delta \left[1 + \frac{4\sqrt{\pi}R^3}{\delta^3} \cdot \exp \varepsilon \right] \approx \delta \quad (7)$$

Среднее число адсорбированных звеньев (попавших внутрь слоя δ) удобно разбить на два слагаемых — от концевой группы и от остальных

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \langle m_N \rangle + \sum_{k=1}^{N-1} \langle m_k \rangle = Z^{-1} \left\{ Z_s + \sum_{k=1}^{N-1} \int_0^\delta G_k(\lambda, \lambda') Z_{N-k}(\lambda') d\lambda' \right\} = \\ &= Z^{-1} \left\{ Z_s + \frac{\lambda \delta^3}{6\pi} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{R_k^3 R_{N-k}} \left(1 + \frac{q\delta^2}{4R_{N-k}^2} \right) \right\} \approx \\ &\approx \left[\left(\frac{\delta}{2R} \right)^2 (q+1) + \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\delta\sqrt{6}}{b} \right)^3 \left(1 + q \frac{\delta^2}{2R^2} \right) \right] \left[1 + q \left(\frac{\delta}{2R} \right)^2 \right]^{-1} \quad (8) \end{aligned}$$

При малых энергиях $-\varepsilon < \ln(2R^2/\delta^2)$

$$\langle m \rangle \approx \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\delta\sqrt{6}}{b} \right)^3 \left(1 - \frac{\varepsilon\delta^2}{4R^2} \right) \approx \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\delta\sqrt{6}}{b} \right)^3, \quad (9)$$

а при сильной адсорбируемости концевой группы $-\varepsilon > \ln(4R^2/\delta^2)$

$$\langle m \rangle \approx 1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\delta\sqrt{6}}{b} \right)^3 \quad (10)$$

Для сопоставления с решеточной моделью следует положить $\delta=b=1$. В этом случае формулы (4)–(8) хорошо согласуются с выражением (1).

Обсудим теперь, к какому эффекту приведет адсорбция срединных, неконцевых звеньев цепи. Будем рассматривать случай так называемых критических условий, отвечающих слабой адсорбции (при больших энергиях прилипания влияние концевого звена (метки) становится пренебрежимо малым). В критических условиях для гауссовой цепи в поре [5]

$$\begin{aligned} \bar{G}_N(x', x) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}R} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[-\frac{(x-x'-2kD)^2}{4R^2} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \exp \left[-\frac{(x+x'-2kD)^2}{4R^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

Аналогично случаю, рассмотренному выше, легко получить

$$\begin{aligned} \bar{G}_N(\lambda, x) &\approx \frac{1}{\sqrt{\pi}R} \exp \left(-\frac{x^2}{4R^2} \right) \\ \bar{Z} &= \bar{Z}_f + \bar{Z}_s = 1 + \frac{q\delta}{\sqrt{\pi}R} \\ \langle \bar{h} \rangle &\approx \frac{2R}{\sqrt{\pi}} \left(1 + q \frac{\delta^2}{4R^2} \right) \left(1 + \frac{q\delta}{\sqrt{\pi}R} \right)^{-1} \\ \langle \bar{m} \rangle &= \left[\frac{\delta(q+1)}{\sqrt{\pi}R} + \frac{12\delta R}{\sqrt{\pi}b^2} \right] \left(1 + \frac{q\delta}{\sqrt{\pi}R} \right)^{-1} \end{aligned}$$

При малой энергии концевой группы $-\varepsilon < \ln(R/\delta)$

$$\langle \bar{h} \rangle \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} R, \quad \langle \bar{m} \rangle \approx \frac{12}{\sqrt{\pi}} \frac{\delta R}{b^2},$$

а при ее сильной адсорбции $-\varepsilon > \ln(R/\delta)$

$$\langle \bar{h} \rangle \approx \delta/2, \quad \langle \bar{m} \rangle \approx 6\sqrt{\pi} \frac{\delta R}{b^2}$$

Таким образом, пришивка к поверхности второго конца макромолекулы увеличивает число ее контактов с поверхностью в критических условиях в $\pi/2$ раз.

В работе [3] к поверхности широкопористого силикагеля пришивали молекулы полиэтиленоксида с $M_1=400$ и $M_2=6000$ с нитроксильной меткой на конце. Снимаемый ЭПР-спектр метки представлял собой суперпозицию двух типов линий. Узкие линии возникали от быстрых движений метки в неадсорбированном состоянии, когда возможны различные ориентации метки в пространстве. Широкие линии отражали медленные анизотропные движения метки в связанном состоянии. Площади под этими линиями пропорциональны временам, проводимым меткой в свободном и адсорбированном состояниях. Отношение этих времен равно величине Z_f/Z_s . Температурные зависимости $\ln(Z_f/Z_s)$ в C_6D_6 , когда звенья полиэтиленоксида не адсорбировались, описываются выражением

$$\ln \frac{Z_f}{Z_s} = \frac{A_i}{T} + B_i,$$

где $A_1=A_2 \approx -20$ кДж, $B_1 \approx 8,5$, $B_2 \approx 10$.

Согласно формуле (4), для гауссовой цепи

$$\ln \frac{Z_f}{Z_s} = \varepsilon + \ln \frac{4R^2}{\delta^2}$$

и, следовательно, величина A имеет смысл энергии адсорбции метки (точнее изменения свободной энергии при связывании метки с поверхностью). Считая $b \approx 10$ Å и полагая, что в сегменте полиэтиленоксида содержится ≈ 3 звена ($M_0=50$), имеем $\delta=0,5-0,8$ Å, что примерно отвечает расстоянию при ван-дер-ваальсовых взаимодействиях.

Таким образом, исследование спектров пришитых полимеров с меткой на конце позволяет оценить как энергию адсорбции метки, так и расстояние, на которое простираются адсорбционные силы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hommel H., Legrand A. P. J. Phys. Letters, 1982, v. 43, № 12, p. 447.
2. Hommel H., Faccini L., Legrand A. P., Lecourtier J. Europ. Polymer. J., 1979, v. 14, № 10, p. 803.
3. Hommel H., Legrand A. P., Lecourtier J., Desbarres J. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 11, p. 993.
4. Dolan A. K., Edwards S. F. Proc. Roy. Soc. A, 1974, v. 337, № 2, p. 509.
5. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Clarendon Press, 1959.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28.I.1983

УДК 541.64:539.2

О ПРИРОДЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРАХ

Керча Ю. Ю., Лаптий С. В., Корсакова Л. Н.

Как известно [1, 2], реальная структура полиуретанов характеризуется сеткой физических связей, легко перестраивающейся в результате внешних воздействий (температуры, деформации). Имеет место перестройка физических связей и при введении в полиуретаны ионогенных групп. При этом кроме связей, характерных для полиуретанов, возникают ионные и ион-дипольные связи [3].

Ранее при спектральных исследованиях сегментированных полиэфируретанов (ПЭУ) и полиуретансемикарбазидов (ПУС) в ионной и неион-