

УДК 541.183

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Ю. С. Липатов

Рассмотрены работы, посвященные теоретическому описанию и экспериментальной оценке состояния адсорбированных макромолекул, а также экспериментальной оценке толщины адсорбционного слоя. Обсуждены методические подходы, основанные на современных физических и физико-химических методах исследования структуры адсорбционных слоев, и дан детальный анализ накопленного экспериментального материала. Подчеркнута роль конфигурационного состояния макромолекул в адсорбционном слое и его структуры в формировании свойств полимерных композиционных материалов.

Библиография — 71 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	355
II. Теоретическое описание конфигурационного состояния адсорбированных цепных молекул	355
III. Экспериментальная оценка структуры адсорбционного слоя	370
IV. Заключение	376

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большой объем исследований, выполненных в области адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях, вопросы, связанные с теоретическим описанием процесса и экспериментальным установлением основных закономерностей, по-прежнему остаются в центре внимания. Это связано с тем, что до сих пор не удалось преодолеть разрыва между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами. В данном обзоре рассмотрено современное состояние вопроса адсорбции на основании результатов работ, выполненных преимущественно за последние пять лет. До сих пор единственными обобщающими работами в данной области была монография¹ и обзоры, специально посвященные адсорбции из концентрированных растворов^{2, 3}.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Одним из центральных вопросов теории адсорбции является вопрос о конформациях адсорбированных цепей. В ряде работ, подробно рассмотренных ранее¹, были развиты представления, согласно которым адсорбция происходит в виде последовательностей сегментов, связанных с поверхностью, и петель, простирающихся в растворах. Методами статистической термодинамики на основе существующих теорий растворов полимеров проведены вычисления длин последовательностей и петель в зависимости от основных параметров полимерной цепи. В большинстве случаев для проведения расчетов брались упрощенные модели, не учи-

тывающие реального поведения макромолекул в растворах. Поэтому, несмотря на достаточно сложный математический аппарат, полученные теоретически распределения плотности сегментов полимерной цепи вблизи поверхности позволяли только качественно описать это распределение.

1. Теория Лала — Степто

Существенным улучшением модели адсорбированных последовательностей сегментов и петель явились работы Лала и Степто⁴⁻⁶. В отличие от предшествующих теорий, для приближения результатов расчета к реальному поведению адсорбированной цепи в их работах проводился учет исключенного объема для цепи, взаимодействующей с поверхностью, а также рассматривалось влияние природы растворителя, проявляющееся в его взаимодействии с сегментами полимерной цепи и местами на поверхности адсорбента.

Рассмотрение ограничивалось, однако, случаем изолированной цепи. В основу его была положена модель цепи на тетраэдрической решетке, причем места в решетке могут быть заняты либо сегментами цепей, либо молекулами растворителя. Конформации цепей в решетке рассчитывали методом Монте-Карло с последовательным генерированием различных конформаций. Генерировались гомогенные марковские последовательности с вероятностями одношагового перехода P_{ij} , взятыми таким образом, что полученный набор конформаций характеризовался больцмановским распределением в пределах достаточно длинной последовательности. Генерируемые конформации отличались по своей энергии, и если для изменения энергии при генерировании новой конформации выполнялось условие $U \leq 0$, то эта конформация принималась с вероятностью 1, при $U > 0$ новая конформация принималась с вероятностью $\exp(-U/kT)$ и отвергалась с вероятностью $1 - \exp(-U/kT)$. Если новая конформация отвергалась, предшествующая («текущая») конформация рассчитывалась снова. Для этого случая можно записать:

$$P_{ij} = 1 \text{ для } U_j \leq U_i;$$

$$P_{ij} = \exp(-U_j/kT) / \exp(-U_i/kT) \text{ для } U_j > U_i;$$

$$P_{ii} = 1 - P_{ij}.$$

Начальная конформация выбиралась произвольно как любая разрешенная конформация. Как указано выше, в последовательность конформаций цепи на решетке включались те, энергия которых U' была или меньше или равна энергии предшествующей конформации U ; т. е. выбиралось случайное число x между 0 и 1 и сравнивалось с величиной

$$r = \exp(-U'/kT) / \exp(-U/kT).$$

Если $r \geq x$, то каждая новая конформация присоединялась к последовательности конформаций, и таким образом могла быть построена последовательность любой длины.

В предшествующих работах не учитывалась заторможенность внутреннего вращения. В развиваемой модели предполагалось, что переход от одной конформации к другой происходит в результате следующих одно за другим изменений вращательных положений только небольшого числа последовательно соединенных связей (в данном случае четырех) при

условии, что остальная часть цепи не претерпевает изменений. Положение этой переходной области в молекуле предполагается по своей природе стохастическим. Четыре связи — это минимальное число, которое может быть использовано для генерирования всех возможных конфигураций цепей на тетраэдрической решетке.

При вычислении методом Монте-Карло учитывались только те конформации, в которых макромолекула взаимодействовала с поверхностью. Цепь при этом описывается тремя энергетическими параметрами, характеризующими переход от *транс*- к *гош*-конформациям с разностью энергий $\Delta\epsilon_g$ (известно, что *гош*-конформация имеет более высокую энергию). В решетке учитываются энергии, отвечающие следующим углам между группами из трех или четырех связей: 0° , $+120^\circ$ и -120° .

Основным недостатком модели⁴, на наш взгляд, является исходная предпосылка расчетов конформаций адсорбированной цепи, заключающаяся в том, что один конец цепи предполагается постоянно закрепленным в плоскости адсорбента («якорные» звенья). Такая предпосылка представляется малообоснованной, и в других случаях⁶ авторами не вводится. Нормальные условия исключенного объема для решеточной цепи, а именно — исключение множественных заселений одного места в решетке, были автоматически включены в программу расчетов конформаций⁶. В дополнение учитывалось взаимодействие между сегментами, находящимися на ближайших соседних местах, с помощью параметра теории Флори:

$$\Delta\epsilon_{12} = \epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}).$$

В предложенной модели растворитель и сегмент, занимающий смежные места, имеют энергию ϵ_{12} , молекулы растворителя в решетке — ϵ_{11} и смежные сегменты — ϵ_{22} . Таким образом, при изменении конфигурации сегмент переходит на место, соседнее с другим сегментом, причем рвутся два контакта сегмент — растворитель и образуются контакты растворитель — растворитель и сегмент — сегмент, общее изменение энергии равно $-2\Delta\epsilon_{12}$. Для цепи на тетраэдрической решетке число возможных несвязанных ближайших соседей по отношению к данному сегменту цепи равно двум. Отсюда для бесконечной цепи и случайного расположения на решетке как сегментов, так и молекул растворителя, величина $2\Delta\epsilon_{12}/kT$ может быть приравнена к χ (обычному параметру взаимодействия Флори — Хаггинса). Предполагается, что и адсорбция имеет место только при отрицательных значениях энергии адсорбции

$$\Delta\epsilon_s = \epsilon_{2s} - \epsilon_{1s}.$$

Вычисления были проведены для $\Delta\epsilon_g=0$ и $\Delta\epsilon_{12}=0$, т. е. для цепи со свободным вращением и адсорбции из атермического раствора. Для численных расчетов использовались значения энергий сегмент — поверхность, равные $-0,5 kT$ и $-0,9 kT$, и числа сегментов цепи $n+1$, равные 31, 51, 76 и 101 (что соответствует 30, 50, 75 и 100 связям). Проведенные расчеты позволили определить среднюю долю адсорбированных сегментов $\langle v \rangle$ как функцию энергии адсорбции $\Delta\epsilon_s/kT$ для цепи из 100 сегментов⁴, а также среднюю максимальную толщину слоя $\langle \tau_m \rangle$. Величина $\langle \tau_m \rangle$ выражается в единицах расстояния между двумя плоскостями в решетке, равного $\sqrt{2l}/\sqrt{3}$, где l — «скелетная» длина связи.

Общей тенденцией изменения конформаций в адсорбционном слое является то, что доля связанных сегментов растет и толщина слоя уменьшается при увеличении энергии связи сегмента с поверхностью⁶. Из-

менения $\langle v \rangle$ и $\langle \tau_m \rangle$ при изменении длины цепи выражены более существенно для случаев слабой адсорбции; $\langle v \rangle$ и $\langle \tau_m \rangle$ менее чувствительны к длине цепи, чем к энергии адсорбции. Из расчетов следует, что при $\Delta \epsilon_s/kT = -0,9$ адсорбированная молекула плотно укладывается на поверхности, причем незначительный рост $\langle v \rangle$ и уменьшение $\langle \tau_m \rangle$ с длиной цепи указывают на увеличение приспособляемости цепи к поверхности с ростом длины цепи.

Применение для описания конформации адсорбированных макромолекул известной схемы адсорбированных последовательностей и петель, отличающейся учетом наличия несвязанных хвостов, позволяет оценить изменения (в единицах числа сегментов) средней длины последовательностей, петель и хвостов $\langle L_{tr} \rangle$, $\langle L_l \rangle$, $\langle L_e \rangle$ как функции энергии адсорбции и показать, что $\langle L_{tr} \rangle$ и $\langle L_l \rangle$ с энергией адсорбции изменяются несущественно (длина последовательностей растет, а размер петель уменьшается с увеличением энергии адсорбции).

Изменения $\langle L_e \rangle$ выражены более заметно; следовательно, по крайней мере в случае слабой адсорбции, толщина адсорбированного слоя определяется длиной хвостов. При $\Delta \epsilon_s/kT = -0,8$ значение $\langle L_e \rangle$ вдвое больше, чем $\langle L_l \rangle$ для всех длин цепей. Для слабой адсорбции наблюдается пропорциональность между длиной цепи и длиной хвоста. Анализ распределения размеров последовательностей и петель показывает, что оно очень узкое, а для хвостов — широкое. Величины $\langle L_{tr} \rangle$, $\langle L_l \rangle$ и $\langle L_e \rangle$ могут быть использованы для характеристики так называемой средней адсорбированной цепи. Если эти величины известны, число последовательностей и петель может быть определено⁶.

Пусть m — число последовательностей, которое может быть найдено из уравнения

$$m\langle L_{tr} \rangle + (m-1)\langle L_l \rangle + 2\langle L_e \rangle = n+1,$$

а доля связанных сегментов

$$v' = m\langle L_{tr} \rangle / (n+1).$$

Таким образом, величины m и v совместно с $\langle L_{tr} \rangle$, $\langle L_l \rangle$ и $\langle L_e \rangle$ определяют конфигурационные характеристики средней адсорбированной цепи. Расчеты этих величин проведены для разных n и $\Delta \epsilon_s/kT$.

Размер и форма адсорбированной цепи могут быть рассмотрены также через среднеквадратичные размеры молекулы $\langle r^2 \rangle$ и радиус вращения $\langle s^2 \rangle$. Отношение $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ для адсорбированной цепи и цепи со свободным вращением в растворе зависит от величины n . Вычислены также величины α_r^2 как $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$, где $\langle r_0^2 \rangle$ — невозмущенные размеры в растворе. Величины α_r^2 свидетельствуют о значительном растяжении цепей на поверхности.

Результаты расчетов позволяют описать также плотность распределения сегментов по толщине слоя для разных энергий адсорбции. Для $\Delta \epsilon_s = 0,5 kT$ плотность сегментов мало меняется в первых слоях вблизи поверхности, затем медленно падает. Для сильных взаимодействий наблюдается начальное резкое падение плотности и затем сильное его замедление. Для случая адсорбции из не атермического растворителя принята модель якорно закрепленной цепи и значения $\Delta \epsilon_g = 1,0 kT$ и $\Delta \epsilon_s = -0,5 kT$ ⁴. Расчеты проведены для цепи, состоящей из 100 сегментов.

Были рассчитаны величины $\langle r^2 \rangle$, $\langle s^2 \rangle$, $\langle v \rangle$ и $\langle \tau \rangle$ (таблица). Расчеты показали, что для хороших растворителей ($\Delta \epsilon_{12}/kT = 0,50$ и $0,00$) молекулы находятся на поверхности в растянутом состоянии. В случае плохого

Кривая	R^2	s^2	ν	τ
а				
1	7327	709	33	19
2	5771	606	35	20
3	4307	493	39	18
4	2755	295	19	21
5	5355	682	34	27
б				
1	1859	170	28	14
2	2267	172	44	9
3	2147	155	42	10
4	3011	247	34	14
5	1867	222	42	8
в				
1	299	106	31	8
2	563	98	41	6
3	203	89	45	7
4	83	86	30	6
5	123	73	36	6

растворителя конформация цепи близка к конформации клубка⁵. Расчет⁴ показывает, что средняя доля адсорбированных сегментов возрастает при ухудшении растворителя, а толщина слоя уменьшается.

В предположении «якорной» модели конформации адсорбированных цепей представлены схематически на рис. 1⁴, а плотность распределения сегментов — на рис. 2⁴. Конформация показана как высота каждого сегмента над поверхностью в одномерном изображении. Как видно из рис. 1, в присутствии хорошего растворителя ($\Delta\epsilon_{12}=0,5 kT$) прослеживается четкая тенденция — образование длинных последовательностей в начальной части цепи и большая доля неадсорбированных сегментов в хвостах. Образование петель менее предпочтительно, и лишь немногие конфигурации содержат более чем две петли. Очень часто конфигурация состоит из связанной последовательности и хвоста.

В хорошем растворителе отталкивание сегментов наряду с положительным значением параметра $\Delta\epsilon_g$ приводит к растянутому жесткому состоянию цепи. Такое состояние индуцирует кооперативный эффект среди сегментов, ведущий к образованию последовательностей, смежных с якорными участками. Этот эффект приводит также к появлению групп неадсорбированных сегментов, следующих за адсорбированной последовательностью. Длинные последовательности и хвосты в системе $\Delta\epsilon_{12}/kT=0,5$ могут рассматриваться как проявление кооперативного эффекта. Отсутствие петель может быть приписано большой энергии, необходимой для изгиба молекул.

В плохом растворителе существует наибольшая вероятность более сильного взаимодействия сегментов друг с другом и с поверхностью. Поэтому в данном случае молекулы находятся в состоянии плотно свернутого клубка с большим числом сегментов, связанных с поверхностью. Здесь неизбежно наличие относительно большого числа петель.

Представления Лала — Степто были изложены здесь достаточно подробно, так как их следует рассматривать как существенный шаг впе-

Рис. 1. Рассчитанные значения средней доли связанных сегментов в каждом последующем слое над плоскостью адсорбента при различных $\Delta\epsilon_1$: 1 — 0,5; 2 — 0,0; 3 — —0,5 кТ

Рис. 2. Некоторые типические конфигурации, появляющиеся с высокой частотой при расчетах по методу Монте-Карло⁴: $\Delta\epsilon_1$: а — 0,5; б — 0,0; в — —0,5 кТ; параметры кривых — см. таблицу

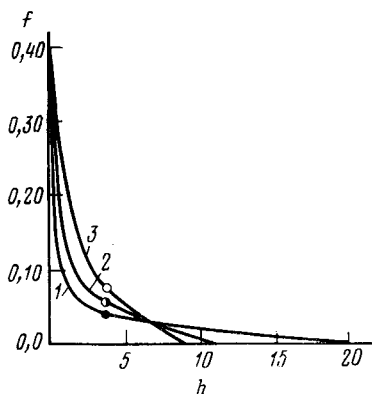


Рис. 1

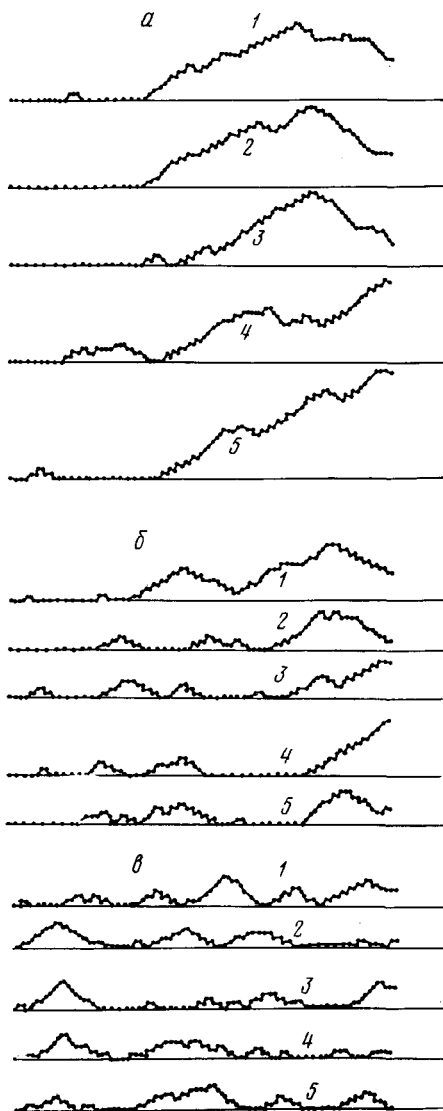


Рис. 2

ред в теоретическом описании адсорбции, несмотря на то, что модель развита для изолированной цепи. На основе расчетов конформаций авторами с помощью компьютера был сделан кинофильм, показывающий поведение макромолекул вблизи границы раздела и на поверхности. Этот фильм был продемонстрирован Р. Степто во время Микросимпозиума ИЮПАК по межфазным явлениям в Праге в 1976 г. Фильм характеризует конформации молекул в динамическом равновесии адсорбции и десорбции и показывает, как при слабой адсорбции молекула часто покидает поверхность и принимает конформацию, типичную для молекул в растворе. При более сильной адсорбции молекула держится ближе к поверхности и принимает растянутую конформацию. Автор данного обзора присутствовал при демонстрации фильма и должен отметить наглядность изображения, которая позволяет представить реаль-

ную картину адсорбции. Рисованный фильм, характеризующий поведение макромолекул при адсорбции, был получен также в работе⁷.

2. Теория Хуве

Другим фундаментальным подходом к теоретической оценке плотности распределения сегментов в адсорбционном слое как функции расстояния от поверхности адсорбента является подход, развитый Хуве⁸⁻¹¹. Расчеты проведены для единичной адсорбированной цепи, состоящей из n сегментов, в предположении, что размер петель является достаточно большим; однако Хуве не учитывал эффект исключенного объема.

Число сегментов на расстоянии от поверхности в интервале между z и $z+dz$ определяется как $n\rho(z)dz$, где $\rho(z)dz$ — нормализованная функция распределения плотности сегментов. Расчет, проведенный для одномерной решеточной модели, дает⁸:

$$\rho(z) = 4\pi^{1/2}\beta_1 C \exp[-4\beta_1 z(-\lambda)^{1/2}](1 + S_{-1/2} + S_{-3/2})^{-1}, \quad (1)$$

где β_1 определяется условием

$$\beta_1^2 = 2 \langle r_n^2 \rangle_0 / 3n,$$

$\langle r_n^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами свободной цепи в отсутствие объемных эффектов, C — константа, характеризующая жесткость цепи, λ — множитель Лагранжа, $S_{-1/2}$ и $S_{-3/2}$ — функции λ и размера петель i .

Выражение (1) справедливо для $r > \delta$, где δ — эффективная толщина сегментов, адсорбированных на поверхности. Как видно, $\rho(z)$ является экспоненциальной функцией z для случая большого размера петель и слабой адсорбции. При сильной адсорбции средний размер петель будет мал и петли не будут гауссовыми цепями. В этом случае распределение будет зависеть от специфических взаимодействий, различных для разных цепей. Существенно, что в выбранной модели существует резкое падение плотности распределения на расстояниях от поверхности, превышающих эффективную толщину сегмента $z = \delta$. В адсорбционном слое вблизи поверхности ($0 < z < \delta$) уравнение (1) неприменимо; доля связанных сегментов дается другим соотношением, и плотность $\rho_a = P\delta^{-1}$, где

$$P = (1 + S_{-1/2})(1 + S_{-1/2} + S_{-3/2})^{-1}.$$

Плотность сегментов в растворе на расстоянии $z = \delta$ дается уравнением:

$$\rho(\delta) = K(1 + S_{-1/2} + S_{-3/2})^{-1},$$

где K — численный коэффициент. Сравнение этого уравнения с уравнением (1) показывает, что при $z = \delta$ плотность падает.

Для реальной цепи, более жесткой, чем взятая для расчетов, падение плотности будет происходить тем сильнее, чем жестче цепь. Такое падение находится в соответствии с ожидаемым, так как должен существовать компромисс между случайным распределением сегментов во всех слоях и возможно более полным заполнением первого слоя, в котором реализуется притяжение.

Хуве⁸ осуществил также расчет конформаций с учетом жесткости полимерной цепи. Параметр жесткости вводился в расчет числа блужданий цепи по трехмерной решетке в виде фактора ω , если шаг по решетке сделан в том же направлении, как и предыдущий; если шаг сделан в любом из четырех направлений, перпендикулярных к предыдущему, этот фактор равен 1.

Фактор $\omega = \exp(-\epsilon/kT)$, где ϵ — разность между энергиями конформаций, в одной из которых две последующие связи лежат в одном и том же направлении, а в другой — перпендикулярны друг другу. Если ϵ/kT уменьшается, то ω , и, следовательно, жесткость цепи возрастает. В пределе, когда ϵ/kT стремится к бесконечно большому отрицательному значению, цепь является жесткой и стержнеобразной. Для случая, когда первый шаг по решетке начинается на границе раздела, определяется статистическая сумма для единичной цепи. Большая статистическая сумма для цепи, одним концом фиксированной на границе раздела, равна

$$\theta(s) = |E|^{-1} \{ (\lambda - s\omega)^{-1} + s(1 - s\omega\lambda)^{-1} \} 4s^2 t + \\ + \{ s + s^2 (\lambda - s\omega)^{-1} + s(1 - s\omega\lambda)^{-1} \} \{ 1 + (2 - \omega)st \} (1 - \lambda)^{-1};$$

здесь $s = \exp \mu/kT$; $|E|$ — функция ω , s , t и λ ; μ — химический потенциал мономерного звена при равновесном распределении N -меров, связанных с поверхностью только одним концом; $t = \exp(-\epsilon_a/kT)$, где ϵ_a — энергия адсорбции (необходимое условие для адсорбции $\epsilon_a < 0$, $t > 1$); λ — множитель Лагранжа. Из этого уравнения находится среднее число связей в цепи:

$$\langle N \rangle = \partial \ln \theta / \partial \ln s$$

и среднее число связей, адсорбированных на границе раздела $\langle N_0 \rangle = \partial \ln \theta / \partial \ln t$. Тогда на расстоянии от поверхности среднее число сегментов в слое $\langle N_0^k \rangle = [\partial \ln \theta / \partial \ln u]$, где u — показатель полинома в функции, описывающей θ . Расчеты показывают, что для малых λ плотность сегментов резко падает с удалением от поверхности и что большинство сегментов адсорбировано в первом слое. Только если λ приближается к 1, плотность сегментов вблизи поверхности становится заметной. В пределе при $\lambda = 1$ плотность сегментов вблизи границы раздела максимальна и постоянна для всех слоев. Критические значения t для адсорбции в этом случае определяются соотношением

$$t = (\omega + 4)^2 (\omega^2 + 6\omega + 12)^{-1}.$$

Таким образом, если раньше автор⁸ вводил для гауссовой цепи параметр гибкости C , трудно определимый количественно, то в данной модели гибкость цепи учитывается параметром ω , что составляет преимущество рассмотренного подхода. Для адсорбированной цепи, представляющей собой последовательность адсорбированных сегментов и петель, соблюдается соотношение:

$$\theta = \theta_{\text{посл}} \cdot \theta_{\text{пет}} = 1,$$

где θ — большая статистическая сумма, являющаяся функцией отношения активностей адсорбированной и свободной цепи, а $\theta_{\text{посл}}$ и $\theta_{\text{пет}}$ — большие статистические суммы для последовательностей и петель. Можно показать, что

$$\theta_{\text{посл}} = (\omega + 2)st [1 - (\omega + 2)st]^{-1},$$

$$\theta_{\text{пет}} = 4s(\lambda - s\omega) (1 - s\omega\lambda)^{-1} (\omega + 2)^{-1}.$$

Вместе с тем Хуве⁹ подчеркивает нереалистичность выбранной им модели, как и всех других ранее рассмотренных моделей. Однако он делает важное заключение о том, что резкое подразделение на поверхностный и диффузный слои является искусственным. На практике плотность как функция расстояния будет зависеть от конкретных конформаций цепей. К сожалению, толщина слоя не может быть точно определена экспериментально, независимо от теоретических предпосылок. Обычно заранее предполагается определенный профиль плотностей, после чего происходит вычисление средней толщины слоя.

Как отмечает Хуве, при таких расчетах нельзя игнорировать эффекты исключенного объема, которые обязательно имеют место в реальных системах как результат межцепного взаимодействия. Можно, однако, принять, что в диффузном слое за границей раздела^{10, 11} эффекты исключенного объема будут несущественными, если объемная доля сегментов будет намного ниже, чем на границе раздела.

3. Другие теории

Рассмотренные выше функции распределения содержат параметры, которые для реальных систем практически невозможно оценить. Несмотря на это, в ряде работ проводилось моделирование функций распределения сегментов.

Гоффман и Форсман¹² сделали попытку оценить параметры функции распределения на основе теории растворов полимеров Флори — Хаггинса; однако, они исходили из недостаточно обоснованного предположения о нормальной плотности адсорбированных сегментов. Ими был проведен анализ гауссова и предложенного Хуве⁸ распределения и предложена двойная гауссова модель вида:

$$\rho = \rho_0 \{ \exp \{ -B^2 (x^2 + y^2) / \alpha_{xy} \} \} \times [A \exp \{ -z^2 / B \} + (1 - A) \exp \{ -z^2 / C^2 \}],$$

где ρ — плотность сегментов; α_{xy} — фактор расширения для цепей в направлениях x и y ; z — расстояние от поверхности; x , y — расстояния вдоль поверхности, A , B , C — независимые параметры модели. В z -направлении, перпендикулярном к поверхности, модель может быть сведена к гауссовому распределению при $A=0$ и близка к распределению Хуве для $B > C$.

Предложена¹² также функция вероятности плотности распределения для радиуса инерции, которая использовалась для представления конфигурационной энтропии как составляющей свободной энергии адсорбированных молекул. Был предложен числовой алгоритм для нахождения параметров функции распределения на основе минимизации свободной энергии на границе раздела фаз. Однако реализация расчетов сильно затруднена и требует очень большого объема вычислений.

Статистический метод нахождения плотности распределения сегментов для «якорно» связанной цепи предложен в работе¹³. Для слоя постоянной плотности параметры функции распределения на основе равновесных значений адсорбции и площади мономерного звена на поверхности определены в работе¹⁴. Функция распределения, учитывающая образование приповерхностного слоя различной толщины и деформацию макромолекул при адсорбции, предложена в¹⁴ и использована для оценки средних толщин слоя. Полученные результаты указывают на удовлетворительное описание конформации макромолекул в поверхностном слое предложенной функцией распределения и возможность ее использования для определения толщины адсорбционного слоя.

Лакс¹⁵ рассмотрел конфигурационное поведение изолированной полимерной молекулы и влияние на него взаимодействия с растворителем. На необходимость такого учета указывал еще Силберберг¹⁶, показавший теоретически, что влияние растворителя и концентрации может вызвать значительные конформационные изменения. Лакс провел расчеты конформаций методом генерирования случайных самоизбегающих блужданий на решетке в присутствии взаимодействующего жесткого барьера. Были получены зависимости среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle R_N^2 \rangle$ для разных чисел сегментов N при разных величинах энергии адсорбции и значения среднего и среднеквадратичного расстояний от конца цепи до поверхности $\langle z_N \rangle$. Последние величины, определенные с учетом влияния взаимодействия с растворителем, как показывают расчеты, имеют большие значения. Среднее максимальное значение величины $\langle z_N^{\text{макс}} \rangle$ возрастает с уменьшением энергии адсорбции. Были рассчитаны также средние числа сегментов на поверхности как функция энергии адсорбции, и показано достижение насыщения при больших энергиях ($\epsilon > 2,2 \text{ кТ}$).

Влияние исключенного объема на конформации адсорбированных полимеров рассмотрено также в работе¹⁷ в предположении, что плотность адсорбированных молекул высока и однородна, а на поверхности происходит частичное перекрывание молекул и их взаимодействие. Найдено выражение для критического значения свободной энергии адсорбированных сегментов:

$$\varphi_c = \varphi_c^0 (1 + 6nvz_0/l^2 + \dots),$$

где φ_c^0 — критическая свободная энергия адсорбции сегмента в θ -точке, n — общее число адсорбированных сегментов, l — длина связи, z_0 — интервал действия адсорбционного потенциала и v — исключенный объем, равный

$$v = (1/2 - \chi/V_2) V_1$$

(χ — параметр взаимодействия, V_2 и V_1 — объемы сегмента и молекулы растворителя).

Средняя толщина адсорбционного слоя равна

$$t (\gg z_0) = t_0 (1 + 6nvt_0)/l^2,$$

где t_0 — средняя толщина слоя в θ -точке.

В последние годы Хесселинком развита модель структуры адсорбционного слоя^{18, 19}, согласно которой адсорбционный слой состоит из плотного первого слоя, на границе которого происходит скачкообразное изменение плотности сегментов, и рыхлого слоя обращенных в объем раствора хвостов и петель. Хесселинк¹⁹ определил для кубической решетки распределение звеньев в макромолекуле, адсорбированной своим концом в «хвосте» из i сегментов и в петле (адсорбция двумя концевыми группами) методом, близким к развитому Хуве¹⁴.

Для случая распределения сегментов в молекуле, закрепленной «хвостом», получена функция¹⁹

$$\rho_1(x) = 6 (il_c^2)^{-1} \int_x^{2x} \exp \{-3t^2/2il_c^2\} dt,$$

где x — расстояние от поверхности, i — число сегментов в макромолекуле, l_c — длина сегмента. Распределение сегментов в петле имеет вид:

$$\rho_2(x) = 12 (il_c^2)^{-1} \exp \{6x^2/il_c^2\}$$

Из этих уравнений может быть найдено среднеквадратичное расстояние сегментов от поверхности. Для цепи, закрепленной одним концом, $\langle x^2 \rangle = 1/18 il_c^2$, а для цепи, закрепленной двумя концами, $\langle x^2 \rangle = 1/6 il_c^2$. Этот расчет показывает, что петля только в $\sqrt{7/3}$ раз более плотно сжата на поверхности, чем «хвост» из того же числа сегментов. Это распределение может быть применено и для цепи, адсорбированной несколькими петлями, если число сегментов в каждой петле одинаково. Подробно этот вопрос рассмотрен Хесселинком в работе¹⁹, где дан статистический анализ изменения конфигурационных свойств адсорбированных макромолекул при приближении к непроницаемой поверхности.

Был проведен расчет функции распределения для адсорбции молекул сополимеров, в которых распределение петель по размерам определяется распределением длин последовательностей разных звеньев. Кривая распределения для случая многих петель менее крутая, чем для распределения в случае только одной петли. Существенно, что при адсорбции сополимера одной петлей плотность в непосредственной близости от поверхности ниже, чем в определенном удалении от нее. Это связано с тем, что в гомополимере может быть сорбирован любой сегмент, а в сополимере — только способный к взаимодействию¹⁹.

Далее Хесселинком рассмотрена конфигурационная свободная энергия хвостов, петель и мостиков, образованных макромолекулами между частицами (в связи с рассмотрением проблемы стабилизации коллоидных частиц и поведения макромолекул между двумя адсорбирующими плоскостями). Рассмотрен случай приближения друг к другу двух частиц, покрытых адсорбированными молекулами, когда адсорбционные слои должны взаимопроникать; при этом изменяется распределение плотности сегментов в хвостах и петлях по мере сближения двух поверхностей²⁰.

В работах^{21, 22} предполагается, что плотность сегментов убывает с расстоянием от поверхности, причем эффективная плотность адсорбционного слоя связана со средним размером петель таким же образом, как изменение плотности сегментов $\rho(\tau)$ свободного клубка с расстоянием от его центра тяжести зависит от числа сегментов в макромолекуле, т. е. предполагается $\rho(\tau) = \rho_{эфф}$ при $\tau = \Delta$ (Δ — толщина слоя). Это является достаточно грубым приближением, так как распределение плотности сегментов в растворе является гауссовым, а в адсорбционном слое — в большинстве случаев экспоненциальным.

Теоретические расчеты распределения плотности сегментов и толщины слоев существенны для описания процессов стабилизации дисперсных частиц полимерами или их флокуляции. Эти проблемы, связанные со структурой адсорбционного слоя, детально обсуждены в ряде работ^{20, 23–25}. В их основе лежит положение об адсорбционном взаимодействии макромолекул с двумя плоскими пластинами.

Используя простую модель макромолекул, адсорбированных на двух параллельных плоскостях с определенной площадью A и разделенных некоторым расстоянием L , можно вычислить результирующее давление на пластины при отталкивании, связанном с конфигурационной энтропией²⁴. При этом в пренебрежении адсорбцией полимера на поверхности проводится статистическими методами расчет конформаций цепи заданной длиной N , начинающейся в точке r на поверхности и кончаю-

щейся в точке r' в зазоре между двумя пластинами. Из выражения для статистической суммы такой цепи могут быть найдены значения свободных энергий, и из них — величины действующих давлений. Для случаев плоскостей, далеко отстоящих друг от друга («короткие» полимерные цепи) и для близко расположенных друг к другу (длинные цепи) находятся соответственно уравнения (l — длина связи): для случая $2Nl/3L^2 \ll 1$

$$p = - \frac{1}{A} \frac{\partial F}{\partial L} = \frac{kT}{AL} \left[1 + \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(2 \frac{Nl}{3L^2} \right)^{1/2} \right],$$

и для $2Nl/3L^2 \gg 1$

$$p = \frac{kT}{AL} \left[\frac{4\pi l^2 N}{3L^3} + 1 \dots \right].$$

Эти теоретические результаты показывают, что полимер, адсорбированный на поверхности, может стабилизировать коллоидные частицы благодаря отталкивающему действию, обусловленному энтропийным фактором. Напротив, флоккуляция будет происходить в случае сильной адсорбции полимерных сегментов на поверхности коллоидных частиц.

4. Изотерма адсорбции компактных макромолекул

В рассмотренных выше работах не затрагивался вопрос об изотермах адсорбции, который в предшествующие годы был предметом тщательных исследований¹. Новым в этом направлении является проведенная Силбербергом²⁶ попытка вывести уравнение адсорбции для компактных макромолекул, к которым относятся биополимеры, существующие в растворе в виде плотных самоагрегированных глобул. При этом принимается, что электростатические эффекты, специфические для данных систем, имеют вторичное значение по сравнению с большим размером макромолекул (для случаев высокой ионной силы раствора и достаточного разделения зарядов в молекуле), и рассматривается компактная («кубическая») макромолекула, объем которой в P раз больше объема молекулы растворителя. В трехмерной решетке такая макромолекула занимает P мест. Если каждое место в решетке имеет c_B соседей в объеме и c_S на поверхности, то сама макромолекула в своей естественной свернутой конформации характеризуется числом взаимодействий, равным

$$\frac{1}{2} P c_B - (P - 1) - \frac{1}{4} P_S (c_B - c_S),$$

где P_S — число сегментов на поверхности компактной молекулы. При адсорбции z из P_S внешних сегментов связывается с поверхностью. Тогда для кубической молекулы она будет простирается от поверхности в объем на $1/p = P/z$ слоев, образующих поверхностную фазу, из которых только первый слой находится в прямом контакте с поверхностью, но все $(1/p)$ слоев имеют одинаковую концентрацию полимерных сегментов (в отличие от адсорбции обычных гибких цепей)²⁶. (Здесь p — доля сегментов связанных с поверхностью.)

Если на поверхности есть M^S мест, и N_p^S молекул полимера, и N_0^S молекул растворителя образуют поверхностную фазу, то

$$(1/p) M^S = N_0^S + P N_p^S.$$

Если в системе имеется N_p^T полимерных молекул и N_0^T молекул растворителя, то объемная фаза содержит молекул полимера $N_p = N_p^T - N_p^S$ и молекул растворителя

$$N_0 = N_0^T - N_0^S = N_0^T - (1/p) M^S + P N_p^S.$$

Определим $\theta = z N_p^S / M^S$ и $\Phi^* = P N_p / (N_0 + P N_p)$ как степени заполнения поверхности и объема. Эти величины при заданных M^S , N_p^T и N_0^T являются функцией только N_p^S . Если за исходное состояние принять несмешанную чистую полимерную фазу из N_p^T молекул и фазу растворителя из N_0^T молекул в контакте с M^S местами, то можно определить число различных конфигураций при смешении в контакте с поверхностью при условии, что все конфигурации имеют одинаковую энергию. Для случая различия конфигураций по их энергии, т. е. когда энергии контактов полимер — полимер, растворитель — растворитель и полимер — растворитель различны, можно определить изменение энергии при смешении макромолекул с растворителем в присутствии поверхности:

$$\Delta U/kT = \chi (c_p z / c_B P) (P N_p) N_0 / (N_0 + P N_p) + \\ + \chi \{ (c_p - 1) z / c_B P \} (P N_p) N_0^S / (N_0^S + P N_p^S) - \chi_s (z / c_{SB} P) (P N_p^S),$$

где χ — обычный параметр Флори — Хаггинса, а χ_s — параметр, характеризующий адсорбцию гибкой молекулы, c_p — координационное число.

Исходя из этих предпосылок, находится статистическая сумма, определяемая максимумом производной $\Omega \exp(-\Delta U/kT)$ по единственной независимой переменной N_p^S :

$$\partial \ln [\Omega \exp(-\Delta U/kT)] / \partial \ln N_p^S = 0.$$

В окончательном виде отсюда получается выражение для изотермы адсорбции:

$$\ln (\theta / \Phi^*) = P \{ \ln (1 - \theta) / (1 - \Phi^*) + p \ln p + (1 - p) \ln (1 - p) + \\ + (p \chi / c_B) [c_p (1 - 2\Phi^*) - (c_p - 1) (1 - 2\theta)] + p \chi_s / c_{SB} \}.$$

Сопоставление теоретических изотерм, построенных в координатах: число эквивалентных монослоев $\theta/p = P^{1/2} \theta$ от объемной доли полимера в растворителе с адсорбцией гибких цепей позволяет установить, что адсорбция компактных цепей больше, а доля полимера на поверхности $p = P^{-1/2}$ и доля покрытия поверхности θ меньше, чем для гибких цепей. Следовательно, поверхностный слой является менее компактным. Расчет показывает также²⁶, что в этом случае возможность изменения конформации в поверхностном слое (разворачивание цепи) играет несущественную роль.

Однако в реальных системах для случаев адсорбции заряженных и компактных макромолекул могут наблюдаться иные закономерности. Показано²⁷, что из водных растворов адсорбция полиметакриловой кислоты в глобулярной неионизированной форме практически не имеет места. Однако в случае ионизированной ПМАК²⁸ характер адсорбции будет определяться зарядом поверхности адсорбента (ξ -потенциалом его частиц). Так, в случае окиси алюминия и кварца их поверхности заряжены отрицательно, и адсорбция отрицательно заряженных макромолекул уменьшается. Таким образом, в данном случае определяющую роль

в адсорбции могут играть электростатические эффекты, которые не описываются статистическими теориями адсорбции.

Сложность теоретического описания адсорбционного взаимодействия полимеров с поверхностью твердого адсорбента заключается в том, что в таких системах в процессе адсорбции протекает ряд взаимосвязанных явлений. В настоящее время установлено, что величина и характер адсорбции существенно зависят от образования агрегатов макромолекул и развития коагуляции дисперсной фазы^{2, 3, 20}. С другой стороны, адсорбция полимера обуславливает установление нового равновесия агрегата—макромолекула, а также изменяет скорость коагуляции дисперсий. Вследствие такой корреляции однозначная интерпретация полученных экспериментальных данных в ряде случаев не представляется возможной.

Для теоретического установления механизма адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз необходимо рассматривать также и кинетику всех процессов, происходящих при адсорбции макромолекул в дисперсиях, а именно: адсорбции, агрегации макромолекул, коагуляции дисперсной фазы. Такое рассмотрение, проведенное в работе²⁹, основано на кинетических уравнениях коагуляции дисперсий Смолуховского³⁰. Если рассматривать макромолекулы и их агрегаты как отдельные кинетические единицы, аналогичные коллоидным частицам, то кинетику агрегации макромолекул и кинетику адсорбции можно описать аналогичными уравнениями.

Получаемую при этом систему дифференциальных уравнений решить аналитически невозможно, однако с помощью численных методов на ЭВМ можно получить полную временную картину изменения числа макромолекул, частиц твердой фазы и их агрегатов, а также адсорбированных макромолекул в виде функций распределения микрообъектов по размерам. Так, были получены функции распределения макромолекул, частиц дисперсной фазы и адсорбированных макромолекул по размерам, которые характеризуют установление равновесия между макромолекулами, частицами твердой фазы и их агрегатами во времени и позволяют проследить переход от начального к конечному равновесию.

5. Применение методов машинного эксперимента для расчета конформаций адсорбированных цепей

В последнее время для оценки конформаций адсорбированных полимерных цепей широко используются методы машинного эксперимента^{31–35}.

Методом полного перебора, основанном на генерировании всех возможных N -звенных цепей, рассчитаны конфигурационные свойства олигомеров с последующей экстраполяцией к высокополимерам³³. Машинные эксперименты проведены для цепей с $N \leq 14$ на кубической решетке с четырьмя выборами, при этом энергию контакта участка цепи с поверхностью варьировали от 0 до $1,5 kT$. Было определено число сегментов на поверхности, число возвращений к поверхности (число петель), величина нормали от конца молекулы к поверхности и квадрат этой величины, расстояние от поверхности до наиболее удаленного сегмента и расстояние между концами цепи. Машинные эксперименты показали, что при возрастании энергии адсорбции среднеквадратичное расстояние между концами сначала уменьшается и достигает минимума при $-\epsilon/kT = 0,375$; далее оно возрастает. Кривые зависимости числа петель от $-\epsilon/kT$ проходят через максимум при $-\epsilon/kT = 0,75$.

Таким образом, экстремальные значения различных свойств полимерной цепи наблюдаются при различных энергиях взаимодействия с по-

верхностью. Расчеты показали справедливость эмпирического соотношения $\langle R_N^2 \rangle = \alpha N^\gamma$, где α и γ — константы. При $-\epsilon/kT \sim 0,5$ значение γ близко к 1,30; при больших энергиях взаимодействия γ возрастает до тех пор, пока при $-\epsilon/kT = 0,875$ не достигнет величины 1,47, характерной для двумерных решеток (1,50). Этот факт свидетельствует о практически полной адсорбции полимера на поверхности при $-\epsilon/kT \geq 0,875$. Показано, что при энергиях $-\epsilon/kT \geq 0,75$ среднее расстояние наиболее удаленного атома цепи от поверхности меньше двух длин связей.

Были также оценены ³² средние квадраты расстояния между концами цепей $\langle R_N^2 \rangle$ и радиуса инерции $\langle s_N^2 \rangle$ и среднее число замкнутых цепей (не только начинающихся, но и оканчивающихся на поверхности). Конформационные характеристики вычислены для $N \leq 14$ при различных значениях $-\epsilon/kT$. Показано, что для открытых цепей при $-\epsilon/kT \rightarrow 0$ поверхностные эффекты не играют никакой роли, отношение $\langle s_N^2 \rangle / \langle R_N^2 \rangle = 0,1314$, а показатель степени $\gamma = 1,20$. При увеличении $-\epsilon/kT$ эти величины несколько изменяются, и только при $-\epsilon/kT \geq 1,6$ (критическое значение) отношение $\langle s_N^2 \rangle / \langle R_N^2 \rangle$ резко уменьшается. При этом олигомерная цепь практически полностью сорбируется на поверхности. Поведение замкнутых цепей подчиняется другой статистике. Для них $\langle s_N^2 \rangle / \langle R_N^2 \rangle \rightarrow 0,200$ при $N \rightarrow \infty$. Отмечается, что рассмотренные в машинных экспериментах модели полезны также для получения информации об энтропийных эффектах, связанных со складыванием цепей в кристаллах, о роли конфигурационных эффектов в стабилизации коллоидных растворов и пр.

Методом полного перебора конфигураций рассчитаны также зависимости первого и второго моментов протяженности цепей, закрепленных одним концом на поверхности, от молекулярной массы (под протяженностью понимают максимальное расстояние между плоскостями, ограничивающими сегменты цепи ³⁴). Расчеты проводили для случая тетраэдрической решетки с запретом самопересечений цепи при $N = 5 \div 14$. Показано, что, если среднюю протяженность представить в виде разложения $\langle x_N \rangle = AN^\gamma + BN^{\gamma-1} + \dots - 1$, то асимптотическое значение γ адсорбированных цепей при $1/N \rightarrow 0$ равно 0,53, что несколько меньше соответствующей величины для цепей, не взаимодействующих с поверхностью (0,61). Средний квадрат радиуса инерции $\langle s_N^2 \rangle$, согласно расчетным данным, пропорционален $N^{1,27}$, т. е. показатель степени для адсорбированных цепей отличается от показателя, характерного для всех несамопересекающихся трехмерных цепей (6/5). Помимо средних характеристик получены различные функции распределения ³⁴. Показано, что они резко меняются, если вместо запрета самопересечений ввести параметр взаимодействия между сегментами цепи. Если этот параметр достаточно велик, то некоторые функции распределения становятся би- или мульти-модальными.

Следует отметить, что в работе ³⁵ методом полного перебора для несамопересекающихся цепей, находящихся на границе с поверхностью, получены величины средних изменений внутренней и свободной энергий, энтропии и теплоемкости и эффективного координационного числа как функции $-\epsilon/kT$. При определенных значениях $-\epsilon/kT$ (1,8) кривые C_V/k как функции $-\epsilon/kT$ (C_V — теплоемкость при постоянном объеме) проходят через максимум, что свидетельствует о наличии фазового перехода второго рода. В точке перехода значения средних квадратов расстояния между концами цепей и радиуса инерции достигают минимума. При достижении определенного значения энергий взаимодействия цепей с поверхностью система становится двумерной, что соответствует адсорбции полимера на поверхности.

Дальнейшее развитие методы машинного эксперимента в приложении к проблемам адсорбции полимеров получили в работах Бирштейн и сотр.³⁶⁻³⁹. Было показано, что увеличение жесткости цепи облегчает процесс адсорбции и увеличивает долю сорбированных звеньев. Из результатов расчетов, проведенных в^{38, 39}, следует, что в области сильных взаимодействий с сорбентом цепь «выкладывается» на поверхности протяженными участками. Расчет свободной энергии адсорбции показал: при критической энергии адсорбции полимерная цепь претерпевает фазовый переход второго рода, что согласуется с данными работы³⁵. Машинный эксперимент позволил также оценить долю сегментов цепи, непосредственно связанных с поверхностью, в зависимости от длины цепи и энергии адсорбции³⁸. Представляет интерес также и проведенный расчет структуры цепей в поверхностном слое³⁹.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

Несмотря на различные попытки рассчитать конформацию адсорбированных цепей вблизи границы раздела, до сих пор прямые сопоставления результатов таких расчетов с экспериментом не дают удовлетворительного соответствия. Это связано с тем, что в большинстве расчетов делаются упрощенные предположения, не выполняющиеся в реальных системах. Например, всегда рассчитывают конформацию изолированной цепи, тогда как во всех экспериментальных результатах отражается существование большого числа цепей, конкурирующих за места на поверхности. В результате конформации реальных цепей очень далеки от теоретически рассчитанных для изолированных цепей. С этой точки зрения по-прежнему представляет существенный интерес экспериментальная оценка конформаций адсорбированных цепей и толщины адсорбционного слоя.

1. Гидродинамическая толщина адсорбционного слоя

В работе⁴⁰ развиты теоретические представления о гидродинамической толщине адсорбционного слоя, основанные на фундаментальных уравнениях гидродинамики. В основу расчетов кладется экспериментальный факт: скорость течения раствора полимера через капилляр снижается в результате адсорбции полимера на стенках. Оценка такого изменения позволяет вычислить гидродинамическую толщину адсорбционного слоя. Эта величина определяется как

$$L_n = R [1 - (I_v/I_v^0)^{1/4}],$$

где I_v и I_v^0 — объемы жидкости, проходящей через капилляр в присутствии и в отсутствие полимера при тех же напряжениях сдвига, R — радиус капилляра.

Отношение I_v/I_v^0 является сложной функцией R и b (где b — среднее расстояние данного мономерного звена от стенки капилляра) и экранирующего фактора b/d , где $d = (\eta/fn_0)^{1/2}$; η — вязкость жидкости, n_0 — плотность сегментов в первом слое у поверхности, d — сила трения между полимерными молекулами и жидкостью. Для теоретических расчетов использовано экспоненциальное распределение плотности сегментов вблизи границы раздела и параметры, введенные в теории Хуве. Были построены теоретические зависимости L_n от R/b для ряда значений b/l для различных величин объемной доли полимера в первом слое и для трех различных длин цепей.

Сопоставление теоретических расчетов с экспериментом показало, что L_n изменяется линейно с характеристической вязкостью $[\eta]$ и что экспериментально определяемая толщина слоя имеет величину порядка размеров клубка в полимерном растворителе. Это позволяет сделать вывод, что при адсорбции не происходит искажения размеров адсорбируемых клубков⁴⁰.

Для определения гидродинамической толщины, связанной с толщиной адсорбционного слоя полимера, представляет существенный интерес поведение адсорбированной молекулы в слое, обтекаемом растворителем. Эта проблема теоретически рассмотрена на основе модели Рауза — Зимма в работе⁴¹ для полимерной цепи, связанной одним концом с поверхностью. Основной результат расчетов динамического поведения цепи — установление того, что при броуновском движении связанной якорно цепи рассеяние энергии в два раза превышает соответствующую величину для свободной молекулы в растворе. Эти эффекты связываются с влиянием поверхности на число доступных конформаций макромолекулы.

Известны методы определения толщины слоя из данных по кажущемуся увеличению эффективного объема дисперсных частиц, несущих адсорбционный слой, которое определяется вискозиметрическим методом с использованием уравнения типа уравнения Эйнштейна и из данных по седиментации^{42, 43}.

Вычисление толщины слоя осуществляется с помощью коэффициента седиментации, который для частицы радиуса a , плотности ρ_1 в жидкости с плотностью ρ_0 выражается через δ — толщину слоя и ρ_2 — его плотность как:

$$s^0 = [2a^3(\rho_1 - \rho_0) + 2(3\delta a^2 + 3a\delta^2 + \delta^3) \times (\rho_2 - \rho_0)] / 9\eta_0(a + \delta),$$

где s^0 приведено к нулевой концентрации частиц. При этом предполагается, что адсорбционный слой является жесткой непроницаемой ячейкой. Плотность слоя определяется как:

$$\rho_2 = 0,997 + 2,39 \cdot 10^{-7} \cdot 4\pi a^2 \Gamma / [^{4/3}\pi(a + \delta)^3 - ^{4/3}\pi a^3],$$

где Γ — величина адсорбции на плато изотермы. С учетом этого получается

$$s^0 = [2a^3(\rho_1 - \rho_2) + 1,434a^2\Gamma \cdot 10^{-6}] / 9\eta_0(a + \delta),$$

что и используется для расчетов^{42, 43}.

В результате седиментации и флокуляции частиц, покрытых адсорбционным слоем, происходит изменение (падение) скорости седиментации и возрастание длительности полупериода седиментации и седиментационного объема, что в принципе может дать информацию о толщине адсорбционного слоя. Так, в работе⁴³ исследована адсорбция поливинилового спирта в виде фракций различной молекулярной массы на полистироле. Найдено, что величина адсорбции и толщина адсорбционного слоя δ , рассчитанная по седиментации, увеличиваются с ростом $\bar{M}_w^{1/2}$. Объем, занимаемый макромолекулой в адсорбированном состоянии, оказался примерно равным объему эффективной гидродинамической сферы молекул поливинилового спирта в растворе. Однако значение δ меньше, чем эффективный гидродинамический диаметр полимерных клубков в растворе. Результаты были интерпретированы на основе представлений о возможности деформации клубков без взаимного проникновения или сжатия соседних адсорбированных макромолекул.

2. Калориметрические методы

Определенным прогрессом в изучении адсорбции явился переход к прямым калориметрическим измерениям теплот адсорбции полимеров и установление их связей с адсорбционными изотермами, что позволяет оценить энтальпию адсорбции и число связанных сегментов^{42, 44-46}.

Интегральная теплота адсорбции определяется соотношением:

$$-\Delta H(\theta) = -n\Delta H_{P,A} + n\Delta H_{L,A} + n\Delta H_{P,L} + \Delta H_{P,P},$$

где n — число точек поверхности, покрытых полимерными сегментами; $\Delta H_{P,A}$ — энтальпия связывания на моль мономерных звеньев; $\Delta H_{L,A}$ — теплота смачивания на моль активных точек на поверхности; $\Delta H_{P,L}$ — энтальпия десольватации на моль адсорбированного мономера; $\Delta H_{P,P}$ — энергия взаимодействия адсорбированных полимерных молекул. Если при этом пренебречь последним членом, то

$$-\Delta H(\theta) = -n(\Delta H_{P,A} - \Delta H_{L,P} - \Delta H_{L,A}),$$

т. е. энтальпия адсорбции будет пропорциональна числу центров на поверхности и постоянному энтальпийному вкладу (выражение в скобках).

Дифференциальная энтальпия адсорбции будет равна

$$D_A = \frac{d\Delta H(\theta)}{dN} = \frac{dn}{dN}(\Delta H_{P,A} - \Delta H_{L,P} - \Delta H_{L,A}),$$

где $N = A/M_m$ — число адсорбированных полимерных молекул в мономерных единицах, A — количество адсорбированного полимера в г, M_m — молекулярная масса мономерного звена; таким образом D_A — мера доли сегментов, связанных с поверхностью⁴⁶. Экспериментально были определены энтальпии адсорбции полиэтиленгликолей различных молекулярных масс на аэросиле. Была установлена также линейная зависимость энтальпии адсорбции от коэффициента экстинкции полосы водородных связей (3300 см^{-1}) полиэтиленгликоля с аэросилом. Из величины энтальпии с учетом плотности SiOH-групп на поверхности (равной $2,74/100\text{ Å}^2$) найдена энергия связывания полиэтиленгликоля, равная $41,4\text{ кДж/моль SiOH}$, которая соответствует энергии водородных связей.

Данные по теплотам адсорбции показывают, что на начальных участках изотерм происходит связывание $\sim 50\%$ сегментов в хорошем соответствии с результатами оценки доли связанных сегментов методом ИК-спектроскопии, а при насыщении $p = 0,2-0,25$. Таким образом, калориметрические измерения в принципе позволяют сделать те же выводы о конформациях макромолекул в граничных слоях, как и другие применявшиеся ранее методы¹. Однако само проведение калориметрических измерений дает большую информацию о механизме адсорбции и взаимодействия. Энтальпия адсорбции на сегмент, как она оценивается из калориметрических данных, зависит от конкурирующих эффектов взаимодействия: полимер — адсорбент, полимер — растворитель, растворитель — полимер⁴².

Сильное взаимодействие растворителя с поверхностью ведет к более низкой энтальпии адсорбции в расчете на сегмент, чем в случае неполярного растворителя. Для получения определенной энтальпии адсорбции в полярном растворителе необходима большая степень связывания макромолекулы, чем в неполярном, что приводит к более плоской конформации адсорбированной макромолекулы и меньшей толщине адсорбционного слоя.

В принципе при рассмотрении адсорбции полидисперсных полимеров следует рассматривать также влияние на адсорбцию определенного уровня термодинамической несовместимости фракций различной молекулярной массы, которая следует из зависимости параметра взаимодействия Флори — Хаггинса фракции χ_{23} или параметра X_{23} новой теории Флори от состава смеси полимергомологов⁴⁷. Частичная несовместимость фракций различной молекулярной массы ведет к образованию молекулярных агрегатов, которые могут адсорбироваться на поверхности независимо. Это следует из прямых адсорбционных измерений⁴⁸, показавших наличие адсорбции агрегатов разной структуры в случае достаточно широкого молекулярно-массового распределения из растворов в термодинамически плохом растворителе.

В связи с этим следует отметить, что в свое время рядом авторов (см⁴¹) была проведена оценка так называемых изостерических теплот адсорбции. Такие оценки, как показывает современное состояние вопроса, не могут быть признаны правильными. При изменении температуры изменяются конформации полимерной цепи и взаимодействие макромолекул друг с другом и с растворителем. Вследствие этого при изменении температуры условия для контакта макромолекулы с поверхностью будут иными и число связанных сегментов, а, следовательно, и общая энтальпия адсорбции на макромолекулу (или число связанных звеньев) будут неодинаковы. Следует также учитывать при этом различную адсорбируемость высоко- и низкомолекулярных фракций и в принципе различные температурные зависимости их растворимости. Все это позволяет считать, что необходимые результаты могут быть получены только при прямом экспериментальном определении теплот адсорбции, что было впервые сделано в работах Киллмана⁴².

3. Спектральные методы

Структура адсорбционных слоев исследована методом ИК-спектроскопии в работе⁴⁹ для линейных насыщенных алифатических полиэфиров и полистирола. В случае адсорбента — аэросила полиэфир при адсорбции, как и следовало ожидать, связывается водородными связями, что позволяет методом ИК-спектроскопии легко оценить долю связанных сегментов. Для полиэфиров эта доля составляет $p=0,80$, что указывает на образование слоев с относительно малым числом петель. В то же время полистирол не взаимодействует своими фенильными ядрами более чем с 50% поверхностных гидроксильных групп. Экспериментально полученные изотермы адсорбции описываются уравнением изотермы Лэнгмюра.

Продолжение исследований адсорбционных слоев различных полимеров методами эллисометрии в работах Киллмана^{50, 51} позволило далее развить метод, основанный на построении изотерм толщины слоя, концентрации полимера в поверхностном слое и величины адсорбции от концентрации раствора и тех же величин при насыщении от молекулярной массы полимера. Установлено влияние на эти характеристики молекулярной массы, полярности полимера или адсорбента и сделан вывод о возможных конформациях макромолекул в адсорбированном слое, что соответствует уже указанным ранее закономерностям и, по нашему мнению, вносит только отдельные уточнения применительно к конкретным полимерам.

Так, было установлено, что толщина адсорбционного слоя описывается соотношением Марка — Хувинка $d=KM^a$, где M — молекулярная масса, K — константа. Для случая адсорбции в виде изолированных

клубков $\alpha=0,5$, а для растянутых на поверхности молекул $\alpha \rightarrow 0$. Увеличение α от 0,15 при малых степенях заполнения до 0,5 при больших подтверждает положение о том, что конформация адсорбированной цепи зависит от концентрации раствора (степени покрытия поверхности). Зависимость среднеквадратичной толщины слоя при наивысшей исследованной концентрации раствора (5 мг/мл) от корня из молекулярной массы (прямая линия) подтверждает то, что в области больших концентраций молекулы адсорбируются в форме θ -клубка^{50, 51}.

В последние годы наряду с ИК-спектроскопическим методом определения доли адсорбционно-связанных с поверхностью сегментов разработаны методы оценки конформаций адсорбированных цепей, основанные на использовании электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)^{52, 53}. Для этой цели используют полимеры, меченные спиновой меткой, которая имеет три линии в спектре ЭПР; их форма и ширина определяются вращательным временем корреляции. Для случая полимера, адсорбированного на границе раздела твердое тело — раствор, при условии, что спиновая метка беспорядочно распределена вдоль цепи и не влияет на процесс адсорбции, различия в подвижности боковых групп цепей четко проявляются в ширине спектральных линий и их положении. Сегменты, адсорбированные в виде последовательностей на поверхности, имеют меньшие времена корреляции, чем сегменты в петлях.

В работе⁵³ этим методом исследована адсорбция на аэросиле сополимера N-винилпирролидона и аллиламина. Введение метки осуществлялось взаимодействием полимера по NH_2 -группам с 4-изотиоцианат-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксидом (одна метка на пять молекул полимера). Из данных по спектрам ЭПР линейного полимера при сделанных выше предположениях может быть оценено отношение числа сегментов в петлях к числу сегментов в адсорбированных последовательностях. Однако при этом не могут быть учтены сегменты, обладающие промежуточной подвижностью, т. е. сегменты, находящиеся в петлях, но близко к поверхности. Так как сложный спектр раскладывается на два простых, то предполагается, что число таких сегментов мало по сравнению с общим числом сегментов. Этим методом установлено^{52, 54}, что конформация полимерной цепи по мере заполнения поверхности адсорбента изменяется от относительно плоской по конформации, характеризующейся наличием петель. Это следует из зависимости доли адсорбированных сегментов p от степени покрытия поверхности.

Таким образом, общая картина, выявляемая при использовании метода ЭПР, соответствует уже описанной на основании результатов измерений другими методами. Интересным результатом, однако, является следующий. Было показано, что если к сорбенту, насыщенному адсорбированным полимером, добавить дополнительную порцию чистого сорбента, то наблюдается существенное увеличение степени связывания сегментов p , определенной методом ЯМР⁵³. Это указывает на образование мостиков между различными частицами сорбента, связанными макромолекулой, что существенно для понимания механизма взаимодействия дисперсных частиц при введении в дисперсную систему полимерных молекул. Данный эффект, как предполагают авторы⁵³, связан с тем, что часть сегментов, первоначально входящих в петлю, превращается в адсорбированную последовательность сегментов в результате адсорбции на незанятой поверхности добавленных частиц. Образование мостика означает, что часть молекул переходит с адсорбционно насыщенной частицы на ненасыщенную, что ведет к росту p .

Применение метода ЭПР к исследованию влияния растворителя на конформацию адсорбированной молекулы показало, что ухудшение

«термодинамического качества» растворителя ведет к увеличению доли сегментов в последовательностях сегментов, связанных поверхностью, что противоречит данным Хуве¹⁰ о том, что с «ухудшением» растворителя размер петель будет увеличиваться.

Экспериментальное исследование конформаций адсорбированных цепей проведено в работе⁵⁴ методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения для случая адсорбции полиметилметакрилата на силикагеле. Метод основан на снижении молекулярной подвижности адсорбированных цепей (сегментальной подвижности). Его преимуществом перед ИК-спектроскопией является применимость к исследованию стереорегулярных полимеров. Объектами исследования служили изо- и синдиотактический полиметакрилат. Наблюдавшееся авторами полное исчезновение сигнала, связанного с сегментальной подвижностью, свидетельствует о том, что полимерная цепь образует большое число контактов с поверхностью и что образующиеся петли относительно коротки и малоподвижны. Изотактический полиметилметакрилат характеризуется преимущественной по сравнению с синдиотактическим адсорбцией, как следует из данных по адсорбции их смеси.

Метод ЯМР был применен также для определения молекулярной подвижности в адсорбционных слоях полистирола и поликарбоната на аэросиле; существенно, что измерения проводили в самой адсорбционной системе без отделения адсорбента⁵⁵. Полученные экспериментальные данные показали зависимость подвижности при данной концентрации раствора от содержания адсорбента, что позволило рассмотреть структуру адсорбционных слоев как образованную адсорбированными изолированными цепями и агрегатами цепей в соответствии с концепциями, развитыми в работах^{2,3}.

4. Коллоидно-химические методы

Интересные возможности оценки толщины адсорбционных слоев полимеров открывает измерение \mathcal{L} -потенциала коллоидных частиц, покрытых адсорбирующим слоем полимера. Этот метод, однако, может быть применен только к частицам адсорбента коллоидных размеров. При его использовании одновременно измеряется адсорбция высокомолекулярного вещества и ее влияние на электрокинетический потенциал частиц⁵⁶⁻⁵⁸. Принимается, что снижение \mathcal{L} -потенциала с ростом адсорбции полимера обусловлено смещением плоскости скольжения в глубь раствора в результате формирования на поверхности полимерного слоя, и что в результате адсорбции полимера распределение зарядов в диффузном ионном слое не меняется. В этом случае⁵⁹

$$\operatorname{th} \left(\frac{ze\mathcal{L}}{4kT} \right) = \operatorname{th} \left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT} \right) \exp [-\mathcal{H} (\Delta - \delta)].$$

На основании этого уравнения для каждого измеренного значения электрокинетического потенциала можно рассчитать расстояние плоскости скольжения от поверхности, которое и принимается за толщину адсорбционного слоя. В этом уравнении e — элементарный заряд, δ — толщина слоя Штерна, ψ_δ — потенциал на границе штерновского слоя, в качестве которого принимается⁵⁸ \mathcal{L} -потенциал исходного (незащищенного полимера) золя, \mathcal{H} — дебаевский радиус.

Детальное развитие этого метода в применении к стабилизированным полимерам золям провели Баран и сотр.⁶⁰, которые определили так-

же зависимости толщины слоев от величины адсорбции полимеров. Согласно их данным, с ростом величины адсорбции толщины адсорбционных слоев монотонно возрастают, достигая 100—200 Å, что находится в хорошем согласии с другими данными. Из того факта, что толщина слоя зависит в первую очередь от величины адсорбции, а не от молекулярной массы полимера, сделан вывод, что средняя длина адсорбированных петель также мало зависит от молекулярной массы^{60, 61}. Следует, однако, подчеркнуть, что определение толщины полимерных слоев на поверхности коллоидных частиц на основании электрофоретических измерений является достаточно грубым приближением.

Вместе с тем сопоставление толщины слоев⁶¹ для полиэтиленоксида с размерами макромолекул в растворе позволяет сделать вывод о значительной деформации полимерных цепей при адсорбции. Полученные этим методом экспериментальные данные позволяют предположить, что степень деформации клубков в адсорбционном слое уменьшается с ростом жесткости макромолекулярных цепей^{25, 60}.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема конформаций макромолекул и структуры адсорбционных слоев имеет тесное отношение к выяснению механизмов адгезии полимеров на твердых телах. Однако в этом случае мы имеем дело с адсорбционным взаимодействием, не осложненным наличием в системе растворителя.

Вопрос о конформациях макромолекул в адсорбционных слоях в полимерных композициях, т. е. в отсутствие растворителя, очень важен с теоретической и практической точек зрения. Экспериментальных данных о толщинах адсорбционных слоев в отсутствие растворителя и о конформациях в них макромолекул получено еще очень мало^{62–66}. Существенный интерес представляет единственная теоретическая работа, выполненная Силбербергом⁶⁷ и посвященная рассмотрению адсорбции в отсутствие растворителя. Исходным положением служило то, что адсорбция ведет к двум основным следствиям — к увеличению протяженности межфазной зоны, где происходит переход от одной гомогенной фазы к другой, и к значительному изменению конформаций макромолекул в этой области.

Ранее рассматривавшиеся теоретические модели адсорбции, наиболее общим видом которых являются разработанные Силбербергом, не предсказывают межфазных зон значительной толщины. В обычной модели петель разного размера распределение сегментов является экспоненциально убывающей функцией расстояния от поверхности, с характеристической шириной, пропорциональной средней длине петель. Для цепей большой молекулярной массы эта модель предсказывает независимость их размера от молекулярной массы, и, таким образом, наблюдаемая зависимость толщины поверхностной фазы от молекулярной массы не объясняется. Поэтому более реалистичной является модель, учитывающая влияние «хвостов» и предполагающая, что толщина слоя будет определяться преимущественно «хвостами»^{49, 67}, а не петлями и что число сегментов в петлях меньше, чем в «хвостах» (это согласуется с изложенными выше результатами работ Лала и Степто). Распределение сегментов в хвостах должно зависеть от молекулярной массы.

Силберберг⁶⁷ дает теоретическое рассмотрение распределения сегментов в чистой полимерной фазе (в отсутствие растворителя) в контакте с поверхностью. Рассмотрение ограничивается совершенно гибкими цепями, расположение которых соответствует одинаковой энергии и

равновероятно. Предполагается, что на расстоянии h от поверхности макромолекулы не подвержены ее действию, т. е. их конформации являются невозмущенными. Тогда в прилегающем к поверхности слое толщиной h молекулы будут возмущены. Вводя функции распределения плотности сегментов на разных удалениях от поверхности и функции распределения центров тяжести макромолекул, автор получил простые выражения для числа макромолекул, адсорбированных единицей площади («возмущенных»), в виде

$$h/PV_0,$$

где P — число сегментов, V_0 — объем сегмента. Из этого числа адсорбировано на поверхности в среднем PV_0/A_0h сегментов каждой цепи, где A_0 — площадь, приходящаяся на один сегмент на поверхности. Тогда доля адсорбированных сегментов составит

$$p = V_0^{1/2}/h.$$

Так как h может быть сопоставлено со среднеквадратичным радиусом вращения по крайней мере по порядку величины ($h \approx V_0^{1/3}P^{1/2}$), то

$$p \approx 1/P^{1/2}.$$

На основании такой оценки Силберберг приходит к заключению, что ширина межфазной зоны пропорциональна среднему радиусу вращения и что в этой зоне только малая доля сегментов действительно контактирует с поверхностью и преобладающее влияние на толщину этой зоны оказывают «хвосты». Протяженность межфазной области, по мнению Силберберга, есть следствие того, что невозмущенные макромолекулы не могут подойти к поверхности на расстояние, меньшее чем радиус вращения, и поэтому остальное пространство заполняется макромолекулами с возмущенными конформациями. Вследствие этого адсорбирующая поверхность оказывает существенное влияние на вид функций распределения сегментов и центров тяжести макромолекул. Эта концепция вплотную примыкает к развитой нами ранее¹ концепции дальнедействующего влияния поверхности на структуру адсорбционного слоя и, таким образом, теоретически подтверждает большое число накопленных ранее экспериментальных фактов^{1, 68}.

Проведенный анализ экспериментальных данных показывает вместе с тем, что, несмотря на определенный прогресс, достигнутый в последние годы при изучении структуры адсорбционных слоев и найденные достаточно достоверные методы оценки их толщины, вопрос об конформациях макромолекул на границе раздела остается открытым. По нашему мнению, эта ситуация в какой-то мере отражает положение, сложившееся при рассмотрении конформаций макромолекул в аморфном состоянии, где существуют противоречащие друг другу точки зрения⁶⁹⁻⁷¹. Вместе с тем очевидно, что дальнейшее исследование этого вопроса имеет первостепенное значение для физикохимии полимерных композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», Киев, 1972.
2. Y. Lipatov, L. Sergeeva, Adv. Colloid Interface Sci., 6, 1976.
3. Y. Lipatov, Colloid Polymer Sci., 61, 12, 1976.
4. A. Clark, M. Lal, M. Turpin, Faraday Disc. of the Chem. Soc., № 59, 189, 1975.
5. M. Lal, M. Turpin, K. Richardson, D. Spencer, ACS Symposium Series, № 8, Adsorption at Interfaces, 1975, p. 16.

6. M. Lal, R. Stepto, J. Polymer Sci.-Polymer Symp., 61, 401 (1977).
7. E. C. Lumb. In: VI Int. Kongr. grenflächenaktiven Stoffen (Zürich, 1972), Bd. 2, 1. Sektion, München, 1973, S. 261.
8. C. A. J. Hoeve, J. Chem. Phys., 43, 3007 (1965).
9. C. A. J. Hoeve, J. Polymer Sci.-Polymer Symp., 61, 389 (1977).
10. C. A. J. Hoeve, J. Polymer Sci., C30, 361 (1971).
11. C. A. J. Hoeve, Там же, C34, 1 (1971).
12. R. E. Hoffman, W. C. Forsman, Там же, 8, 1847 (1970).
13. D. J. Meier, J. Phys. Chem., 71, 1861 (1967).
14. М. Н. Солтыс, Вестн. Львовск. ун-та, сер. хим., 1972, вып. 14, 101.
15. M. Lax, J. Chem. Phys., 60, 1931 (1974).
16. A. Silberberg, Там же, 48, 2836 (1968).
17. I. S. Jones, P. Richmond, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 73, 1062 (1977).
18. F. H. Hesselink, J. Phys. Chem., 73, 3488 (1969).
19. F. H. Hesselink, Там же, 75, 65 (1971).
20. F. H. Hesselink, J. Polymer Sci.-Polymer Symp., 61, 439 (1977).
21. G. Fleer, Thesis, Agriculture University, Wageningen, 1971.
22. G. Fleer, L. K. Koopal, J. Lyklema, Koll. Z.-Z. Polymere, 250, 689 (1972).
23. P. Bagchi, J. Colloid Sci. Interface Sci., 41, 380 (1972).
24. P. Richmond, M. Lal, Chem. Phys. Letters, 24, 594 (1972).
25. Physical Chemistry, Enriching Topics from Colloid and Surface Science, ed. by H. Olphen, K. Mysels, Theorex, La Jolla, Calif., 1975.
26. A. Silberberg, Israel J. Chem., 11, 153 (1973).
27. Ю. С. Липатов, Н. Г. Перышкина, Л. М. Сергеева, Высокомол. соед., 4, 596 (1962).
28. Ю. С. Липатов, В. Ф. Федорко, В. П. Закордонский, М. Н. Солтыс, Коллоидн. ж., 39, 573 (1977).
29. Ю. С. Липатов, М. Н. Солтыс, Э. М. Яремко, Там же, 40, 43 (1978).
30. Ю. С. Липатов, М. Н. Солтыс, Э. М. Яремко, ДАН СССР, 230, № 3, 640—642 (1978).
31. M. Lax, Macromolecules, 8, 947 (1975).
32. M. Lax, Там же, 7, 660 (1974).
33. M. Lax, Там же, 7, 690 (1974).
34. M. Lax, Chem. Phys., 18, 353 (1976).
35. M. Lax, J. Chem. Phys., 61, 4133 (1974).
36. Т. М. Бириштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарибан, Высокомол. соед., A19, 63 (1977).
37. А. М. Скворцов, Т. М. Бириштейн, Е. М. Жулина, в кн. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. «Наукова думка», Киев, 1976, стр. 33.
38. А. М. Скворцов, Т. М. Бириштейн, Е. Б. Жулина, Высокомол. соед., A18, 1993 (1976).
39. А. М. Скворцов, А. А. Горбунов, Е. Б. Жулина, Т. М. Бириштейн, Там же, A20, 278 (1978).
40. R. Varoqui, P. Dejardin, J. Chem. Phys., 66, 4395 (1977).
41. E. A. DiMarzio, R. J. Rubin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 16, 457 (1978).
42. E. Killmann, J. Eisenlauer, M. Korn, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 61, 413 (1977).
43. M. J. Garvey, T. F. Tadros, B. Vincent, J. Colloid Interface Sci., 49, 57 (1974).
44. E. Killmann, R. Eckart, Makromol. Chem., 144, 45 (1971).
45. E. Killmann, K. Winter, Angew. Makromol. Chem., 43, 53 (1975).
46. E. Killmann, H. Strasser, K. Winter, in Chem. phys. und Anwendungstechn. grenzflächenaktiven Stoffe, Ber. VI Int. Kongr. (Zürich, 1971), Bd. 2, München, 1973, S. 221.
47. Y. Lipatov, A. Nesterov, Europ. Polymer J., 15, 775 (1979).
48. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. Д. Игнатова, ДАН СССР, 229, 1382 (1976).
49. G. R. Joppien, Makromol. Chem., 175, 1931 (1974).
50. E. Killmann, M. Kuzenko, Angew. Makromol. Chem., 35, 39 (1974).
51. H. Geggard, E. Killmann, Там же, 53, 171 (1976).
52. A. Clark, J. Robb, R. Smith, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 72, 1489 (1976).
53. K. Fox, J. Robb, R. Smith, Там же, 79, 1186 (1974).
54. J. D. Robb, R. Smith, Europ. Polymer J., 10, 1005 (1974).
55. Ю. С. Липатов, Т. С. Храмова, Т. Т. Тодосийчук, Коллоидн. ж., 39, 174 (1977).
56. C. J. Fleer, J. Lyklema, J. Colloid Interface Sci., 46, 1 (1974).
57. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, А. А. Баран, В. В. Мамченко, Коллоидн. ж., 37, 1083 (1975).
58. А. А. Баран, Б. В. Дерягин, Я. Я. Васько, О. Д. Куриленко, Там же, 38, 835 (1976).
59. Г. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, М., 1955.
60. И. И. Кочерга, А. А. Баран, Теор. и эксп. химия, 12, 640 (1976).
61. Б. В. Еременко, Б. Э. Платонов, А. А. Баран, Э. А. Сергиенко, Коллоидн. ж., 38, 680 (1976).
62. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Ф. Шумский, Л. М. Сергеева, Высокомол. соед., A15, 2243 (1973).
63. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. Д. Тодосийчук, ДАН СССР, 218, 1144 (1974).
64. Г. М. Семенович, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук, Н. А. Кривошеев, Н. А. Корняяка, С. А. Высота, А. В. Марченко, Высокомол. соед., A20, 2375 (1978).

65. Г. М. Семенович, Ю. С. Липатов, С. С. Гусев, В. И. Головачев, Л. М. Сергеева, Там же, *A20*, 2000 (1978).
66. Ю. С. Липатов, Н. П. Пасечник, В. Ф. Бабич, *ДАН СССР*, **239**, 371 (1978).
67. A. Silberberg, *Faraday Disc. of the Chem. Soc.*, **59**, 203 (1975).
68. Ю. С. Липатов, *Физическая химия наполненных полимеров*, «Химия», М., 1977, стр. 304.
69. П. Флори, *Международ. симп. по макромолекулярной химии*, (Ташкент, 1978), «Наука», М., 1978, т. 1, стр. 5.
70. Г. Йех, Там же, т. 1, стр. 74.
71. В. П. Привалко, в кн. *Структурные особенности полимеров*, «Наукова думка», Киев, 1978, стр. 3—31.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев
