

УДК 678.01:53+678.13

## РАЗМЕРЫ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*О. Б. Птицын, Б. И. Шкловский*

Исследование конформаций молекул привитых полимеров представляет значительный интерес как с точки зрения физики макромолекул, так и с точки зрения возможности определения химической структуры молекул по их конформационным характеристикам. Измерения гидродинамических и оптических свойств молекул полиметилметакрилата с привитыми на них цепями полистирола, проведенные недавно Цветковым и сотрудниками [1—3], показали, что конформационные свойства этих молекул характеризуются рядом интересных особенностей. Во-первых, размеры привитых молекул в хорошем растворителе значительно превосходят размеры основной цепи полиметилметакрилата. Во-вторых, привитые цепи полистирола значительно более вытянуты (в направлении, перпендикулярном основной цепи), чем свободные цепи полистирола того же молекулярного веса.

Покажем, что первая из этих особенностей качественно может быть объяснена на основе учета влияния взаимодействий дальнего порядка на конформации основной цепи\*.

Изложенные ниже расчеты относятся к случаю малых взаимодействий дальнего порядка, для которых возможна строгая теория (см., например, [5]). Расчеты проведены для макромолекулы, состоящей из основной цепи, к которой через каждые  $k$  мономерных единиц пришита боковая цепь из  $m$  мономерных единиц (общее число привесков равно  $N$ ). Мы будем для простоты учитывать только взаимодействия между привитыми цепями, что при  $m \gg k$  является достаточным.

Для малых взаимодействий дальнего порядка средний квадрат расстояния между  $p$ -й и  $t$ -й мономерными единицами равен (см., например, [5])

$$\overline{r_{pt}^2} = (\overline{r_{pt}^2})^\circ + v_0 \sum_{i < j} \Delta_{pt}(i, j). \quad (1)$$

Здесь  $(\overline{r_{pt}^2})^\circ$  — значение  $\overline{r_{pt}^2}$  в отсутствие взаимодействий дальнего порядка,  $v_0$  — эффективный исключенный объем мономерной единицы, а

$$\Delta_{pt}(ij) = f^\circ(O_{ij}) [\overline{(r_{pt}^2)}^\circ - \overline{(r_{pt}^2)}^\circ o_{ij}], \quad (2)$$

где  $f^\circ(O_{ij})$  — плотность вероятности соударений  $i$ -й и  $j$ -й мономерных единиц в отсутствие взаимодействий дальнего порядка, а  $(\overline{r_{pt}^2})^\circ$  — средний квадрат расстояния между  $p$ -й и  $t$ -й мономерными единицами при условии, что расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й единицами равно нулю.

\* Размеры макромолекул привитых полимеров в отсутствие взаимодействий дальнего порядка, естественно, должны быть равны размерам основной цепи [4] (если длина каждой привитой цепи намного меньше длины основной цепи и точки ветвления не расположены так близко, чтобы прививка могла изменять жесткость макромолекулы).

Для гауссовой цепи, разбивая отрезок цепи между единицами  $p$  и  $t$  на участок  $(ptij)$ , общий с отрезком цепи между единицами  $i$  и  $j$ , и участок  $(pt - ptij)$ , не общий с отрезком между  $i$  и  $j$ , получаем:

$$(\overline{r_{pt}^2})^\circ = (\overline{r_{pt-ptij}^2})^\circ + (\overline{r_{pt+ij}^2})^\circ. \quad (3)$$

Очевидно, что наложение ограничения на расстояние между единицами  $i$  и  $j$  влияет только на последний участок. Поэтому

$$(\overline{r_{pt}^2})^\circ - (\overline{r_{pt}^2})_{O_{ij}}^\circ = (\overline{r_{ptij}^2})^\circ - (\overline{r_{ptij}^2})_{O_{ij}}^\circ. \quad (4)$$

Учитывая, что для кольца из  $n_{ij}$  единиц средний квадрат расстояния между точками, удаленными друг от друга на  $n_{ptij}$  единиц, равен

$$(\overline{r_{ptij}^2})^\circ_{O_{ij}} = \frac{n_{ptij}(n_{ij} - n_{ptij})a^2}{n_{ij}} \quad (5)$$

и что

$$f^\circ(O_{ij}) = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{a^3}\right) n_{ij}^{-5/2},$$

окончательно получаем (ср. [5])

$$\Delta_{pt}(i, j) = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{a} \frac{n_{ptij}^2}{n_{ij}^{5/2}}, \quad (6)$$

где  $n_{ptij}$  — число мономерных единиц в участке, общем для отрезков  $(pt)$  и  $(ij)$ .

В привитой макромолекуле, в которой единицы  $i$  и  $j$  принадлежат соответственно ветвям  $s$  и  $r$ , получаем из формулы (6) для среднего квадрата расстояния между любыми двумя точками ветвления

$$\begin{aligned} \overline{r_{pt}^2} &= n_{pt} a^2 + \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v_0}{a} \sum_{s < r} \sum_{n_{is}, n_{jr}=1}^m \frac{n_{ptsr}^2}{(n_{sr} + n_{is} + n_{jr})^{5/2}} = \\ &= n_{pt} a^2 + \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v_0}{a} \sum_{s < r} n_{ptsr}^2 \left[ \frac{1}{(n_{sr} + 2m)^{1/2}} - \frac{2}{(n_{sr} + m)^{1/2}} + \frac{1}{n_{sr}^{1/2}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

( $n_{is}$  — число мономерных единиц между  $i$ -й единицей и началом  $s$ -й ветви (см. рисунок). Сопоставляя выражение (7) с аналогичным выражением для  $r_{pt}^2$  линейной цепи и учитывая, что в формуле (7) суммирование производится только по точкам ветвлений, стоящим на  $k$  единиц друг от друга, легко убеждаемся в том, что при  $m \ll Nk$

$$\overline{r_{pt}^2} = (\overline{r_{pt}^2})_0 + \frac{m^2}{k^2} \sum_{q=1}^6 S_q(pt), \quad (8)$$

где величина  $S_q(pt)$  характеризует влияние взаимодействия дальнего порядка на размеры линейной цепи (эти величины вычислены, например, в работе [5]). В частности, для среднего квадрата расстояния между концами цепи получаем

$$a^2 = \frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}} = 1 + \frac{4}{3} \left(\frac{m}{k}\right)^2 z + \dots, \quad (9)$$

где

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right) \frac{\sqrt{n} v_0}{a^3}, \quad (10)$$

а  $n = Nk$  — число мономерных единиц в основной цепи.

Формула (9) имеет простой физический смысл. Взаимодействия дальнего порядка в привитой макромолекуле эквивалентны взаимодействиям дальнего порядка в линейной цепи, в которой во взаимодействии принимает участие каждый  $k$ -й сегмент, имеющий эффективный исключитель-

ный объем  $\pi$ . Учитывая, что если взаимодействия дальнего порядка малы, то для сегмента, состоящего из  $m$  мономерных единиц,  $\pi = m^2 v_0$ , непосредственно получаем формулу (9). Выражение (8) показывает, что влияние взаимодействий дальнего порядка на расстояния между любыми двумя точками ветвления отличается от соответствующей величины для линейной цепи одним и тем же множителем  $(m/k)^2$ , т. е. привитая макромолекула, как и линейная, набухает практически изотропно. В частности, при  $m \gg k$  получаем, что средний квадрат радиуса инерции цепи

$$\bar{R}^2 = \bar{R}_0^2 \left( 1 + \frac{134}{105} \frac{m^2}{k^2} z + \dots \right). \quad (11)$$

Таким образом, взаимодействия дальнего порядка в привитых макромолекулах (как и в равномерно разветвленных цепях (6)) значительно больше, чем в линейных, и приводят к очень большому (но практически изотропному) набуханию макромолекул в хороших растворителях, причем при  $m \gg k$  коэффициент набухания растет как корень квадратный из числа мономерных единиц в основной цепи, но квадратично зависит от числа мономерных единиц  $m$  в боковой цепи. Вывод о большом набухании привитых макромолекул качественно согласуется с экспериментальными результатами работ [1—3].

### Выводы

1. Рассмотрено (в линейном приближении) влияние взаимодействий дальнего порядка на конформации основной цепи молекул привитых сополимеров.

2. Показано, что взаимодействия дальнего порядка приводят к очень большому (но практически изотропному) увеличению размеров основной цепи в хороших растворителях, что качественно согласуется с экспериментальными данными Цветкова и сотрудниками.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
2. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
3. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 884, 1965.
4. О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 75, 1959.
5. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.
6. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 5, 397, 1963.

### MOLECULAR DIMENTIONS OF GRAFT-COPOLYMERS

*O. B. Ptitsyn, B. I. Shklovskii*

#### S u m m a r y

The effect of long-range interaction on the conformation of the main chain of graft-copolymer was considered in linear approximation. The long-range interaction was shown to cause big but isotropic expansion of the main chain dimensions in good solvents being qualitatively in accord with the experimental data of Tsvetkov and the coworkers.

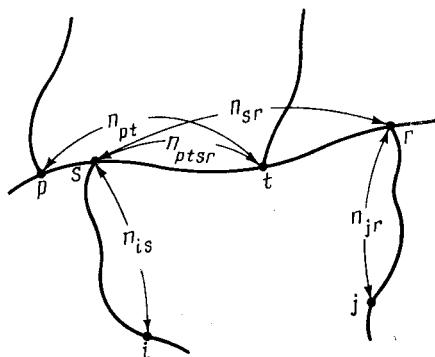


Рис. 4