

УДК 539.19:541.64

РАЗМЕРЫ РЕГУЛЯРНО РАЗВЕТВЛЕННЫХ НЕГАУССОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

В. П. Будтов, Г. А. Отрадина, В. П. Фоканов

Проведен расчет размеров негауссовых звездно- и гребнеобразных цепей при различных соотношениях длины цепей и величин сегментов Куна. Для гребнеобразных цепей расчет проведен при изменении соотношения величины длины хребта и боковой цепочки.

В последнее время вопрос о количественной характеристике разветвленных макромолекул и связи их со свойствами полимеров, а также с химико-технологическими параметрами процессов полимеризации приобретает все большее значение [1].

В работах [2–4] было показано, что увеличение числа и длины ветвлений гребнеобразных цепных молекул приводит к увеличению термодинамической жесткости — величине сегмента Куна A , как основной, так и боковых цепей. Кроме того, было определено [3–4], что в некоторых случаях боковые цепи обладают повышенной термодинамической жесткостью по сравнению с жесткостью основной цепи и могут моделироваться стержнем. Этот факт находит еще более четкое подтверждение в том случае, когда боковые цепи обладают группами, способными к образованию жидкокристаллической фазы [5, 6].

В связи с этим становится очевидным, что для анализа влияния разветвленности на размеры разветвленных макромолекул недостаточно пользоваться соотношениями, выведенными для гауссовых разветвленных макромолекул [7, 8]. В этой работе получены соотношения для размеров негауссовых полимерных молекул, позволяющие уточнить связь между молекулярными параметрами и экспериментально определенными величинами.

Общие соотношения. Размеры разветвленных макромолекул обычно характеризуются параметром g , который представляет собой отношение усредненных квадратов радиусов инерции разветвленных \bar{R}_p^2 и линейных \bar{R}_n^2 макромолекул при одном и том же молекулярном весе

$$g = \bar{R}_p^2 / \bar{R}_n^2 \quad (1)$$

Если разветвленная макромолекула не подчиняется гауссовой статистике, то следует сравнивать размеры молекул, имеющих не только одинаковый молекулярный вес, но и одну и ту же термодинамическую жесткость: $A_p = A_n$, где A_p и A_n — величины сегментов Куна для разветвленной и линейной цепей. При этом мы считаем, что термодинамическая жесткость основной цепи A_0 и боковой цепи A_b разветвленной макромолекулы одинакова. Если же $A_p \neq A_n$, то экспериментально измеренная величина фактора $g_{\text{эксп}}$ связана с фактором g_t , получаемым из расчетов, следующим

соотношением:

$$g_{\text{эксп}} = g_t \frac{A_p \left[1 - \frac{3A_p}{2L} + \frac{3A_p^2}{2L^2} - \frac{3A_p^3}{4L^3} (1 - e^{-\frac{2L}{A_p}}) \right]}{A_{\text{л}} \left[1 - \frac{3A_{\text{л}}}{2L} + \frac{3A_{\text{л}}^2}{2L^2} - \frac{3A_{\text{л}}^3}{4L^3} (1 - e^{-\frac{2L}{A_p}}) \right]}, \quad (2)$$

где L — контурная длина цепи. Для гауссовой цепи $g_{\text{эксп}} = g_t A_p / A_{\text{л}}$, для стержня $g_{\text{эксп}} = g_t$. В полученных далее соотношениях, связывающих фактор g с различными параметрами разветвленности, используется число сегментов Куна $N = L/A$. Более последовательно было бы в этих соотношениях ввести величину, равную отношению контурной длины макромолекулы L к ее персистентной длине a . Однако общепринято говорить о числе сегментов Куна, составляющих макромолекулу, тем более, что само понятие сегмента Куна имеет физический смысл для макромолекул любой термодинамической жесткости (от палочек до гауссовых клубков). Необходимо только помнить, что для макромолекул с повышенной термодинамической жесткостью при данной величине L (малое число сегментов N) не применима гауссова статистика.

Расчет радиусов инерции разветвленных цепей проводили с использованием теоремы Лагранжа [9]:

$$R^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq N} h_{ij}^2 \quad (3)$$

где N — число элементов цепи, а h_{ij} — расстояние между i и j элементами цепи.

Для негауссовых цепей h_{ij} [10] дается

$$h_{ij} = AL_{ij} \left[1 - \frac{A}{2L_{ij}} \cdot (1 - e^{-\frac{2L_{ij}}{A}}) \right], \quad (4)$$

где L_{ij} — контурная длина между i и j элементами.

При рассмотрении размеров негауссовых разветвленных макромолекул, имеющих различную термодинамическую жесткость основной и боковой цепей, были получены выражения для h^2 негауссовых цепей, состоящих из двух блоков

$$\begin{aligned} h_{12}^2 = & L_1 A_1 + L_2 A_2 + \frac{1}{2} A_1 A_2 \left(1 - e^{-\frac{2L_1}{A_1}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2L_2}{A_2}} \right) - \frac{A_1^2}{2} \left(1 - e^{-\frac{2L_1}{A_1}} \right) - \\ & - \frac{A_2^2}{2} \left(1 - e^{-\frac{2L_2}{A_2}} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где A_1 , L_1 и A_2 , L_2 — величины сегментов и контурные длины первого и второго блоков соответственно.

Для цепи, состоящей из трех блоков,

$$\begin{aligned} h_{123}^2 = & 2L_1 A_1 + L_2 A_2 + A_1 A_2 \left(1 - e^{-\frac{2L_1}{A_1}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2L_2}{A_2}} \right) + \\ & + \frac{A_1^2}{2} \left(1 - e^{-\frac{2L_1}{A_1}} \right) e^{-\frac{2L_2}{A_2}} - A_1^2 \left(1 - e^{-\frac{2L_1}{A_1}} \right) - \frac{A_2^2}{2} \left(1 - e^{-\frac{2L_2}{A_2}} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Расчет фактора g для конкретных моделей разветвленных макромолекул. Звездообразная разветвленная цепь. Для звездообразно разветвленной негауссовой цепи, у которой ветви ориентированы случайным образом, фактор разветвленности $g_{\text{тав}}$ связан с числом веток t и чис-

лом сегментов, составляющих одну ветвь N_b

$$g_{\text{т зв}} = \frac{1}{Bm^3} \left\{ 6m \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{4N_b} + \frac{1}{4N_b^2} - \frac{(1-e^{2N_b})}{8N_b^3} - \right. \right. \\ \left. \left. - 3m(m-1) \right] \left[1 - \frac{1}{2N_b} + \frac{(1-e^{-2N_b})^2}{8N_b^2} \right] \right\}, \quad (7)$$

где

$$B = \left[1 - \frac{3}{2N_b m} + \frac{3}{2N_b^2 m^2} - \frac{3}{4N_b^3 m^3} (1-e^{-2mN_b}) \right]$$

При $N_b > 100$ это соотношение переходит в известное соотношение для гауссовых разветвленных макромолекул [7]

$$g_{\text{т зв}} = \frac{3m-2}{m^2} \quad (8)$$

На рис. 1 представлена зависимость $g_{\text{т зв}}$ от m для ряда значений N_b , рассчитанная с помощью ЭВМ по соотношению [7]. Как видно, чем меньше значение N_b , тем больше размеры разветвленных макромолекул отли-

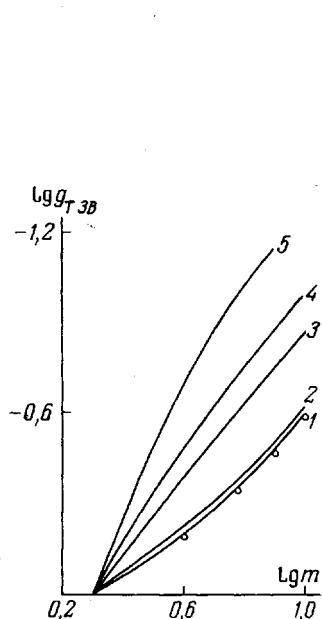


Рис. 1

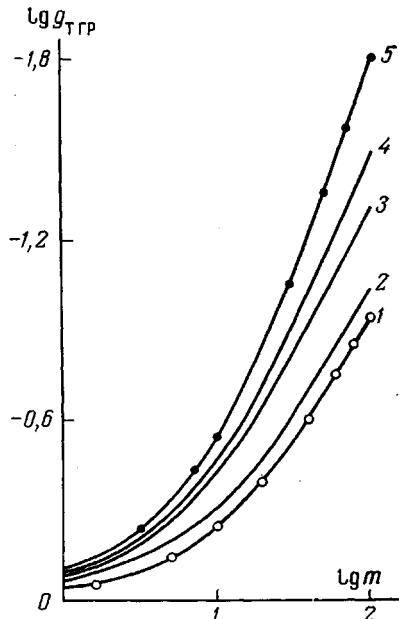


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg g_{\text{т зв}}$ от $\lg m$ для звездообразно разветвленных негауссовых макромолекул при $N_b=100$ (1), 10 (2), 1 (3), 0,5 (4) и 0,1 (5); светлые кружки — зависимость $\lg g(m)$ для гауссовых молекул

Рис. 2. Зависимость $\lg g_{\text{т гр}}$ от $\lg m$ для гребнеобразно разветвленных негауссовых макромолекул при $\gamma=0,1$ и $N_0=100$ (1), 5 (2), 1 (3), 0,5 (4) и 0,1 (5); светлые кружки — зависимость $\lg g(m)$ для гауссовых, темные — для жестких молекул

чаются от размеров линейных макромолекул того же молекулярного веса. Кривая 1 рис. 1 соответствует значениям $g_{\text{т зв}}$ при $N_b=100$, а также значениям $g_{\text{т зв}}$ для гауссовой цепи.

Регулярно разветвленные гребнеобразные макромолекулы. а) Основные и боковые цепи имеют одинаковую термодинамическую жесткость. Для характеристики гребнеобразной цепи введем отношение контурных длин боковой и основной цепей $\gamma=L_b/L_o$; N_0 — число сегментов, принадлежащих основной цепи; m — число ветвей, равномерно

размещенных вдоль основной цепи. В этом случае фактор разветвленности $g_{\tau \text{ гр}}$ связан с γ , N_0 , m следующим соотношением:

$$g_{\tau \text{ гр}} = \frac{1}{B(1+\gamma m)^3} \left\{ 6R_0^2 + 6m\gamma^3 R_B^2 + 3\gamma^2 m(m-1) \left[\frac{1}{3} + \gamma - \frac{1}{2N_0} \right] + \right. \\ + \frac{3}{4N_0^3} (1-e^{-2\gamma N_0})^2 e^{-\frac{2N_0}{m+1}} \left(m - \frac{1-e^{-\frac{2N_0 m}{m+1}}}{1-e^{-\frac{2N_0}{m+1}}} \right) (1-e^{-\frac{2N_0}{m+1}})^{-1} + \quad (9) \\ + 3m\gamma^2 \left(1 - \frac{1}{\gamma N_0} \right) + \gamma m \frac{2m+1}{m+1} + \frac{3}{2N_0^3} (1-e^{-2\gamma N_0}) \times \\ \times \left(m - \frac{1-e^{-\frac{2N_0}{m+1}}}{1-e^{-\frac{2N_0}{m+1}}} \cdot e^{-\frac{2N_0}{m+1}} \right) \right\},$$

где $B = \left[1 - \frac{3}{2N_0(1+\gamma m)} + \frac{3}{2N_0^2(1+\gamma m)^2} - \frac{3(1-e^{-\frac{2N_0}{1+\gamma m}})}{4N_0^3(1+\gamma m)^3} \right]$;

$$R_0^2 = \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{4N_0} + \frac{1}{4N_0^2} - \frac{(1-e^{-2N_0})}{8N_0^3} \right];$$

$$R_B^2 = \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{4\gamma N_0} + \frac{1}{4\gamma^2 N_0^2} - \frac{(1-e^{-2N_0\gamma})}{8N_0^3\gamma^3} \right].$$

Для гауссовых цепей ($N_0 > 100$; $\gamma N_0 > 100$) получаем

$$g_{\tau} = \left\{ 1 + \frac{\gamma m}{m+1} [(2m+1+3\gamma(m+1)) + \gamma^2 m(m-1)(1+3\gamma) + m\gamma^3] \right\} (1+\gamma m)^{-3} \quad (10)$$

Это выражение для g_{τ} гауссовой цепи практически совпадает с данными [8].

При $N_0 < 0,1$; $\gamma < 1$ цепь состоит из стержнеобразных отрезков.

$$g_{\tau \text{ ст.}} = \frac{1}{(1+\gamma m)^4} \left\{ 1 + \frac{2m\gamma}{m+1} [m + \gamma(2m+1) + 2\gamma^2(m+1)] + \right. \\ \left. + \gamma^2(m-1) [m - 4\gamma m + 7\gamma^2(m+1)] + m\gamma^4 \right\} \quad (11)$$

Первое слагаемое в этих соотношениях связано с суммированием расстояний между элементами, принадлежащими основной цепи, второе — основной и боковой цепям, третье — двум боковым, четвертое — одной боковой цепи.

При $m\gamma > 1$ масса боковых ветвей больше массы основной цепи, и в случае когда $\gamma > 1$, $m \gg 1$, получаем

$$g_{\tau \text{ ст.}}' \cong \frac{1+4\gamma+7\gamma^2}{m^2\gamma^2} \quad (12)$$

$$g_{\tau \text{ р.п.}}' \cong \frac{1+3\gamma}{m\gamma} \quad (13)$$

Если расстояние между ближайшими ветвями вдоль основной цепи равно длине ветви, то $m \gg 1$, $\gamma = 1/(m+1)$

$$g_{\tau \text{ ст.}}' \cong \frac{1}{4} \left(1 + \frac{2,25}{m} \right) \quad (14)$$

$$g_{\tau \text{ р.п.}}'' \cong \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad (15)$$

На рис. 2 представлена зависимость g от m для макромолекул, имеющих постоянное значение $\gamma=0,1$ и различающихся N_0 , вычисленная с помощью ЭВМ по соотношению (9). Постоянство γ означает, что с уменьшением N_0 пропорционально уменьшается и число сегментов, составляющих ветвь N_b . Как видно из рис. 2, уменьшение N_0 ведет к уменьшению g . На рис. 2 кривая 5 соответствует $N_0=0,1$. Данная кривая совпадает с зависимостью $g(\gamma, m)$ при $\gamma=0,1$ для жесткой гребнеобразно разветвленной

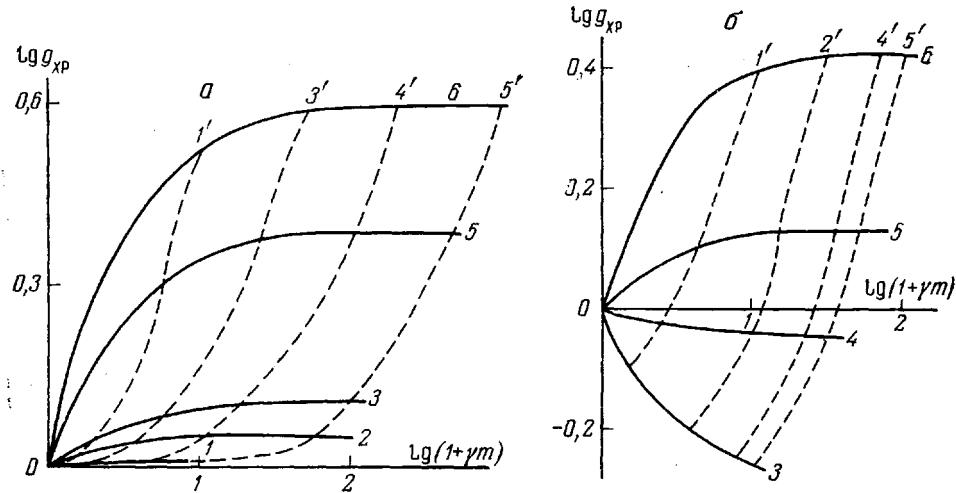


Рис. 3. Зависимость $\lg g_{xp}$ от $\lg(1+\gamma m)$ для гребнеобразно разветвленных макромолекул с $N_0=100$ (a) и 1 (б); $\gamma=0,01$ (1), $0,05$ (2), $0,1$ (3), $0,3$ (4), $0,5$ (5) и $1,0$ (6); $m=10$ (1'), 40 (2'), 50 (3'), 80 (4') и 100 (5')

макромолекулы, рассчитанной по соотношению (11). На кривой 1 рис. 2 нанесены значения фактора $g(\gamma, m)$ при $\gamma=0,1$, вычисленные по соотношению (10) для гауссовых макромолекул.

В некоторых случаях удобно сравнивать экспериментально измеренные характеристики разветвленных макромолекул с аналогичными характеристиками линейных молекул, молекулярный вес которых равен молекулярному весу основной цепи разветвленной макромолекулы, т. е. «хребта»

$$g_{xp}=g_{trp}(1+\gamma m) \quad (16)$$

На рис. 3 представлена зависимость $\lg g_{xp}$ от $\lg(1+\gamma m)$ для двух различных значений N_0 . Из рис. 3, б ($N_0=0,1$) видно, что при $\gamma \leq 0,1$ наблюдается сложная зависимость g_{xp} от γ и m . При этом для некоторых значений γ для негауссовой цепи $g_{xp} < 1$, хотя таких значений g_{xp} не наблюдалось при $N_0=100$ (рис. 3, а). Сопоставления этих зависимостей с данными по вязкости расплавов гребнеобразных полистиролов [11, 12] указывает на качественное согласие наблюдаемых закономерностей.

б) Основная цепь — гауссовая цепочка, боковые цепи — жесткие стержни. Для этой модели получаем

$$\begin{aligned} g = \frac{1}{(1+\gamma m)^3} \left\{ 1 + \frac{\gamma m}{m+1} [2m+1+\gamma(m+1)(2\gamma N_0+1)] + \right. \\ \left. + \gamma^2 m(m-1)(1+2\gamma^2 N_0+\gamma) + \frac{m\gamma^3}{2} (\gamma N_0 - 1) \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

Полученные соотношения для рассмотренных моделей разветвленных макромолекул могут найти применение при обсуждении данных многих гребнеобразных полимеров, привитых сополимеров, а также высших полиолефинов, полиакрилатов и других.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Тезисы конференции «Разветвленность макромолекул и ее влияние на свойства», Ленинград, 1973.
 2. В. Н. Цветков, А. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
 3. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Конеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., A13, 2226, 1971.
 4. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, И. Н. Штеникова, П. Н. Лавренко, Г. Ф. Колбина, Д. Харди, К. Ниграи, Высокомолек. соед., A14, 427, 1972.
 5. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1969.
 6. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 67, 1972.
 7. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.
 8. G. C. Berry, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1551, 1969.
 9. П. Флори, «Статистическая механика цепных молекул», «Мир», 1971.
 10. H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., 57, 958, 1953.
 11. J. Pannell, Polymer, 12, 578, 1971.
 12. T. Fujimoto, H. Narukawa, M. Nagasawa, Macromolecules, 3, 57, 1970.
-