

УДК 541.64 : 5

О ПОВЕДЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В θ -РАСТВОРИТЕЛЯХ

Хохлов А. Р.

С помощью концепции «квазимономеров» рассмотрено аномальное θ -поведение полимерных цепей гребнеобразного и звездообразного строения. Показано, что свойства таких полимеров в θ -области обусловлены не столько тройными взаимодействиями участков цепей, сколько изменением бинарных взаимодействий за счет разветвленности. Выяснена роль каждой из этих двух причин. Выделены области качественно различного θ -поведения разветвленных полимеров. Для каждой из областей вычислена понижение θ -температуры и расширение клубка в θ -точке. Рассмотрена связь с червеобразной моделью гребнеобразного полимера.

Большое внимание уделяется в последнее время изучению свойств разбавленных растворов макромолекул гребнеобразного и звездообразного строения (см., например, [1–3]). Интерес к этой области вызван не только разнообразными практическими применениями разветвленных полимеров [1] при относительной легкости их получения, но также и тем, что изучение таких макромолекул предоставляет дополнительные «степени свободы» для вариации структуры полимера. Действительно, в этом случае можно варьировать не только полную длину цепи и температуру, но и число ответвлений, их длину и т. д. В результате изучение таких полимеров позволяет осуществить более полную экспериментальную проверку той или иной теории разбавленных полимерных растворов.

Наиболее известной и общепринятой теорией является в настоящее время теория Флори [4], удовлетворительно согласующаяся с экспериментом для линейных полимеров. Обобщение рассмотрения Флори на случай разветвленных полимеров было проведено Птицыным [5]. Однако последующее изучение выявило существенные отклонения теории Флори — Птицына от эксперимента.

Наиболее ярко эти отклонения проявились при рассмотрении θ -поведения разветвленных макромолекул. Оказалось [2], что в θ -точке * коэффициент набухания разветвленной полимерной цепи α^2 ** существенно больше единицы, а осмотический второй вириальный коэффициент A_2 больше нуля, в то время как по теории Флори — Птицына $\alpha^2=1$ и $A_2=0$. Температура θ_{α} , при которой осмотический второй вириальный коэффициент обращается в нуль, и температура θ_{α} , при которой $\alpha^2=1$, лежат существенно ниже θ -температуры для линейного полимера. Величины этих отклонений столь велики, что они не могут быть объяснены только присутствием в макромолекуле инородных групп в точках ветвления и точках окончания цепей [6].

В работе [2] эти аномалии θ -поведения приписывались влиянию тройных столкновений участков макромолекулы, не учитываемых в теории

* Под θ -температурой мы здесь и в дальнейшем будем понимать температуру инверсии второго вириального коэффициента раствора линейных цепей в пределе бесконечного числа звеньев в цепи (т. е. температуру, при которой $B^*=0$, см. ниже).

** α^2 определяется как $\langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0$, где $\langle S^2 \rangle$ — измеренный квадрат радиуса инерции полимерной цепи, а $\langle S^2 \rangle_0$ — рассчитанный в пренебрежении какими бы то ни было объемными взаимодействиями (т. е. взаимодействиями удаленных участков цепи, сблизившихся в результате изгиба цепи) квадрат радиуса инерции.

Флори – Птицына. Была построена теория с учетом таких столкновений и было показано удовлетворительное согласие этой теории с экспериментом для звездообразных полимеров и отсутствие всякого согласия для гребнеобразных.

Необходимо отметить, что в работе [2] факт разветвленности цепи влиял только на среднюю плотность числа мономеров в клубке, вызывая повышенную вероятность тройных столкновений мономеров, в то время как характеристики самих столкновений оставались неизменными.

Недавно автором было показано [7], что для анализа свойств полимерных клубков важны не характеристики столкновений мономеров, а эффективные характеристики столкновений участков цепей. Оказалось, что разветвленность цепи оказывает влияние на эти характеристики.

Таким образом, для построения правильной теории аномального θ -поведения разветвленных полимеров необходим учет как тройных столкновений, так и изменения характеристик столкновений за счет разветвленности. Попытка построения такой теории и предпринимается в настоящей работе.

Теоретической основой данной работы является работа [7]. Поэтому в следующем разделе излагаются основные результаты этой работы в форме, нужной для дальнейшего, а также описывается изменение характеристик взаимодействий (столкновений) участков цепей для разветвленных макромолекул.

Эффективные характеристики столкновений участков цепей. В методе Флори полимерный клубок представляется в виде облака несвязанных мономеров, распределенных вокруг центра клубка по гауссовому закону, и вычисляется свободная энергия смешения этих мономеров с молекулами растворителя. Факт связности мономеров в цепь при этом влияет только на характерный размер распределения плотности и не влияет на взаимодействие мономеров.

Между тем ясно, что наличие у каждого из мономеров соседей вдоль цепи будет влиять на характеристики взаимодействия мономеров (например, на виримальные коэффициенты $B, C, D \dots$ этого взаимодействия). Характер этого влияния был проанализирован в работе [7].

Результаты, полученные в [7], можно представить в следующем виде. Для качественного анализа действительно можно считать полимерный клубок облаком частиц, распределенных в объеме $\sim \langle R^2 \rangle^{3/2} = \alpha^3 \langle R^2 \rangle_0^{3/2}$. Но это есть не облако мономеров, а облако «квазимономеров» с перенормированными характеристиками взаимодействия, т. е. перенормированными виримальными коэффициентами $B^*, C^*, D^* \dots$ Перенормировка эта весьма существенна: для гибких цепей $(B-B^*)/B \sim 1$. Число «квазимономеров» равно числу мономеров; каждому «квазимономеру» соответствует свой затравочный мономер, взаимодействия которого перенормируются из-за связности мономеров в цепь. В методе Флори надо вычислять свободную энергию смешения именно таких «квазимономеров» с растворителем.

Взаимодействие «квазимономеров» нельзя полностью отождествить с взаимодействием каких-либо двух мономеров: все мономеры цепи вносят в него тот или иной вклад. Этот вклад, однако, может варьироваться в зависимости от удаленности данного мономера от затравочного; оказывается [7], что если данный мономер находится на расстоянии i мономеров от затравочного, то его вклад в бинарное взаимодействие «квазимономера» на основе этого затравочного мономера будет $\sim v i^{-\tau}$ (в θ -точке), где v – величина порядка объема мономерного звена. Существенно, что сам по себе этот вклад не обращается в нуль в θ -точке (т. е. не содержит множителя $\tau = (\theta - T)/\theta$) *.

* Причина этого в том, что θ -точка (где $B^*=0$) никак не связана с точкой, где $B=0$. Величина B^* содержит вклады от всех мономеров цепи, причем каждый из этих вкладов не равен нулю в θ -точке (например, вклад в B^* от взаимодействия затравочных мономеров равен B). В θ -точке обращается в нуль лишь сумма этих вкладов.

Тот факт, что вместо облака мономеров нужно рассматривать облако «квазимономеров» или, что то же самое, вместо вириальных коэффициентов взаимодействия мономеров — эффективные вириальные коэффициенты взаимодействия участков цепей, сам по себе не приводит к новым эффектам для бесконечных однородных цепей. Реальные полимерные цепи, однако, всегда неоднородны: даже если цепь линейна и не имеет никаких дефектов структуры, она всегда конечна. Концепция «квазимономеров» позволяет рассмотреть влияние любых неоднородностей (в том числе конечности цепи) на поведение полимерного клубка (концентрация же «облака мономеров» не позволяет сделать этого).

Для пояснения этого утверждения рассмотрим, например, θ -поведение конечных цепей [7]. Для бесконечной цепи бинарное столкновение двух «квазимономеров» характеризовалось бы вириальным коэффициентом B^* . При этом $B^*=0$ соответствовало бы θ -точке. Для конечной цепи, если затравочные мономеры двух сталкивающихся «квазимономеров» находятся на расстоянии в i_1 и i_2 мономеров от ближайших концов цепи, то вириальный коэффициент бинарного взаимодействия таких «квазимономеров» бы-

дет отличаться от B^* на величину $\sim v \sum_{j=i_1}^{\infty} j^{-\eta} + v \sum_{j=i_2}^{\infty} j^{-\eta} - vi_1^{-\eta} - vi_2^{-\eta}$. Дей-

ствительно, вириальный коэффициент B^* реализовался бы полностью в случае бесконечной цепи, в данном случае в силу конечности цепи не будет вклада в B^* от части мономеров, которые присутствовали бы для бесконечной цепи.

В результате даже в θ -точке, т. е. при $B^*=0$, вклад от бинарных столкновений в α^2 не полностью выпадает: можно считать, что «квазимономеры» взаимодействуют со вторым вириальным коэффициентом $\sim vi_1^{-\eta} + vi_2^{-\eta}$.

Характеристики полимерной цепи, «квазимономеры» которой взаимодействуют таким образом, легко получить уже обычными методами (теория возмущений, метод Флори). Соответствующее вычисление, проделанное в [7], привело к следующим выводам.

Для конечной цепи из N мономеров существует конечная θ -область (а не θ -точка) ширины $\sim 1/N^\eta$. Это означает, что для любой характеристики полимерной цепи внутри этой области существует точка, в которой данная характеристика принимает невозмущенное объемными взаимодействиями значение. Эффекты конечности цепи приводят к эффективному притяжению участков цепи, т. е. к сдвигу θ -области в сторону более высоких температур относительно истинной θ -точки (точки, где $B^*=0$) или, другими словами, к увеличению θ_{A_2} и θ_a . В истинной же θ -точке полимерный клубок сжат — $\alpha^2 < 1$, причем для гибких цепей $1 - \alpha^2 \sim 1$, т. е. это сжатие может быть значительным.

В случае разветвленных макромолекул наблюдается в некотором смысле обратная ситуация: если для линейных цепей отсутствие кусков цепи, необходимых для однородности, приводило к эффективному притяжению, то для разветвленных полимеров присутствие дополнительных кусков цепи (сверх того, что необходимо для однородности) должно приводить к эффективному отталкиванию в θ -точке*, т. е. к понижению θ_{A_2} и θ_a и увеличению α^2 в истинной θ -точке. Физическая причина этого явления остается той же: при бинарном столкновении двух «квазимономеров», затравочные мономеры которых находятся на расстоянии в i_1 и i_2 мономеров от ближайших точек ветвления, реализуется не вириальный коэффициент

* Отметим, что здесь проявляется также эффективное притяжение из-за конечности цепи (и конечности ветвей цепи), однако анализ показывает, что оно всегда намного меньше эффективного отталкивания, поэтому в дальнейшем оно учитываться не будет.

B^* , а величина, отличающаяся на $\sim v \sum_{j=i_1}^{k_1} j^{-\frac{1}{2}} + v \sum_{j=i_2}^{k_2} j^{-\frac{1}{2}}$. Здесь верхние пределы суммирования k_1 и k_2 , а также способ суммирования зависят от конкретной геометрии цепи. Далее показано, что указанная причина эффективного отталкивания (т. е. увеличения α^2) в θ -точке является более важной, чем влияние тройных столкновений участков цепей, для не слишком «густых» гребнеобразных полимеров.

Модифицированные уравнения Флори — Птицына для разветвленных полимеров. Разветвленные полимеры гребнеобразного и звездообразного типа мы будем характеризовать параметрами: N — полное число мономеров в макромолекуле, n — число ветвей и σ — отношение числа мономеров в ветвях к их числу в основной цепи (рисунок). Мы будем считать $N \gg 1$; $n \gg 1$, а σ может иметь любое значение от 0 (линейный полимер) до ∞ (звездообразный полимер).

Как известно, при выводе уравнения для α^2 , аналогичного уравнению Флори, свободная энергия $\Delta F(\alpha)$ представляется в виде $\Delta F(\alpha) = \Delta F_{el}(\alpha) + \Delta F_{mix}(\alpha)$ [4], после чего $\Delta F(\alpha)$ минимизируется по α . Здесь $\Delta F_{el}(\alpha)$ — свободная энергия упругого растяжения цепи, которая не зависит от взаимодействия мономеров и поэтому остается такой же, как в [5]. В то же время свободная энергия смешения «квазимономеров» с растворителем $\Delta F_{mix}(\alpha)$ существенно зависит от взаимодействия мономеров.

Для получения $\Delta F_{mix}(\alpha)$ мы будем учитывать только бинарное и тройное взаимодействия «квазимономеров» (определенные вторым и третьим вириальными коэффициентами B^* и C^*), а из поправок к характеристикам взаимодействия за счет разветвленности — поправки только к бинарному взаимодействию (т. е. к B^*). Учет других типов взаимодействия приводит лишь к пренебрежимо малым поправкам.

Вывод уравнений в рассматриваемом случае по сути дела ничем не отличается от обычного [4, 5], поэтому предполагая, что основная канва этого вывода известна, мы остановимся в данном разделе лишь на его особенностях и встречающихся трудностях.

Выпишем предварительно получившиеся уравнения. Они имеют вид:

а) при $\sigma \ll 1$ (редкая «гребенка»)

$$\alpha^5 - \alpha^3 = - \frac{v \tau N^{1/2}}{a^3} + \left(\frac{v}{a^3} \right)^2 (n \sigma)^{1/2} + \left(\frac{v}{a^3} \right)^2 \frac{1}{\alpha^3} \quad (1)$$

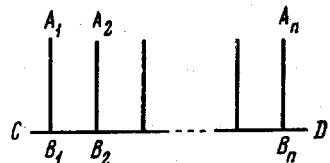
б) при $1 \ll \sigma \ll n$ (густая «гребенка»)

$$\alpha^5 - \alpha^3 = - \frac{v \tau N^{1/2}}{a^3} \sigma^{1/2} + \left(\frac{v}{a^3} \right)^2 \frac{n^{1/2} \sigma^{5/2}}{(\alpha')^3} + \left(\frac{v}{a^3} \right)^2 \frac{\sigma^3}{\alpha^3} \quad (2)$$

в) при $\sigma \gg n$ (звезда)

$$\alpha^5 - \alpha^3 = - \frac{v \tau N^{1/2}}{a^3} n^{1/2} + \left(\frac{v}{a^3} \right)^2 \frac{n^3}{\alpha^3} + \left(\frac{v}{a^3} \right)^2 \frac{n^3}{\alpha^3} \quad (3)$$

* В отличие от предыдущего случая конечных линейных цепей эта поправка положительна, так как соответствует эффективному отталкиванию.



Схематическое изображение гребнеобразно разветвленного полимера. Если число мономеров в боковой ветви $A_i B_i$ ($i=1, 2, \dots, n$) есть x , а в основной цепи $CD-y$, то $N=-nx+y$, $\sigma=nx/y$; $x=0$, т. е. $\sigma=0$, соответствует линейному полимеру, а $y=0$, т. е. $\sigma=\infty$, — звездообразному

Отметим прежде всего, что мы опустили все численные коэффициенты перед слагаемыми в правых частях уравнений (1)–(3), поскольку эти коэффициенты не могут быть правильно вычислены на основе теории типа Флори. При использовании данных уравнений следует иметь в виду, что перед каждым слагаемым в правой части уравнений (1)–(3) стоит численный коэффициент порядка единицы – свой для каждой системы полимер – растворитель.

Поясним структуру и обозначения в (1)–(3). Правая часть этих уравнений состоит из трех слагаемых: первое представляет собой вклад в главном порядке от бинарных столкновений, второе – поправки к вкладу от бинарных столкновений за счет разветвленности цепи, третье – вклад от тройных столкновений. В уравнениях (1)–(3) мы уже учли, что второй и третий вириальный коэффициенты B^* и C^* по порядку величин равны: $B^* \sim -v\tau$, $C^* \sim v^2$, где $\tau = (\theta - T)/\theta$. Величина a в (1)–(3) – расстояние между двумя мономерами вдоль цепи. Уравнения (1)–(3) написаны для модели «взаимодействующие бусинки на гибкой нити». Для перехода к реальным цепям нужно произвести замену [8] $v/a^3 \rightarrow 1/p$, где p – отношение персистентной длины к толщине цепи. Для гибких цепей $p \sim 1$, поэтому можно считать $v \sim a^3$ в уравнениях (1)–(3). Смысл обозначения α' в уравнении (2) будет разъяснен ниже.

По сравнению с уравнениями, полученными в [2], новым является учет второго слагаемого в правых частях (1)–(3). Для того чтобы получить это слагаемое, надо в выводе, аналогичном [5], с самого начала вместо величины B^* пользоваться величиной *

$$B^* + v \sum_{j=i_1}^{k_1} j^{-\frac{3}{2}} + v \sum_{j=i_2}^{k_2} j^{-\frac{3}{2}} \quad (4)$$

(см. выше). В конце вывода надо произвести суммирование по всем возможным значениям i_1 и i_2 , в результате чего от двух последних слагаемых в уравнении (4) получится второе слагаемое в (1)–(3). Различные формы этого последнего слагаемого в уравнениях (1)–(3) обусловлены различной геометрией цепи, в частности, различием пределов суммирования k_1 и k_2 в уравнении (4).

Необходимо отметить, что в уравнении (4) суммируются величины типа $j^{-\frac{3}{2}}$ только в случае, если цепь на расстояниях от затравочного мономера до данного, влияние которого на затравочный мономер рассматривается, невозмущена. Если на этих расстояниях цепь набухает из-за наличия исключенного объема с локальным коэффициентом набухания α' , отличным, вообще говоря, от коэффициента набухания всего полимера α , то вместо $j^{-\frac{3}{2}}$ в уравнении (4) следует писать $(\alpha')^{-\frac{3}{2}} j^{-\frac{3}{2}}$.

Легко понять, что основной вклад в суммирование в уравнении (4) для гребнеобразной молекулы вносят мономеры, расположенные в участке этой макромолекулы длиной порядка длины боковых ответвлений. Мы будем называть пространственную организацию гребнеобразной макромолекулы на этом уровне ее вторичной структурой (в отличие от первичной структуры – структуры на уровне отдельных мономеров и третичной структуры – структуры на уровне всего полимерного клубка). Таким образом, в уравнении (4) для гребнеобразной молекулы надо заменить $j^{-\frac{3}{2}}$ на $(\alpha')^{-\frac{3}{2}} j^{-\frac{3}{2}}$, где α' – коэффициент набухания на уровне вторичной структуры. В результате α' появится и в уравнении (2) **.

Величину набухания на уровне вторичной структуры α' можно получить из следующих соображений. Если рассмотреть участок гребнеобраз-

* Здесь мы опять опустили численные коэффициенты при различных слагаемых.

** При $\sigma \ll 1$ легко показать, что $\alpha' \sim 1$, поэтому α' не фигурирует в уравнении (1). Для звездообразных полимеров различие α и α' отсутствует, поэтому в уравнении (3) $\alpha' = \alpha$.

ной молекулы длиной порядка длины боковых ответвлений, то число звеньев в нем $N' \sim \frac{\sigma}{n} N$, а число ветвей $n' \sim \sigma$. Это значит, что для коэффициента набухания α' за счет сил отталкивания, действующих в пределах данного участка, по порядку величины справедливо уравнение (3) с n' вместо n и N' вместо N , т. е.

$$(\alpha')^5 - (\alpha')^3 = -\frac{v\tau(N\sigma/n)^{1/2}}{a^3} \sigma^{1/2} + \left(\frac{v}{a^3}\right)^2 \frac{\sigma^3}{(\alpha')^3} + \left(\frac{v}{a^3}\right)^2 \frac{\sigma^3}{(\alpha')^3} \quad (5)$$

Уравнения (2) и (5) следует решать совместно.

Характеристики θ -области разветвленных полимеров. Из уравнений (1)–(3) и (5) можно получить любую интересующую нас информацию о набухании разветвленных полимеров. Выясним прежде всего вопрос о том, что важнее в θ -области: учет тройных столкновений или учет поправок к бинарным столкновениям за счет разветвленности.

Легко видеть, что в уравнениях (1)–(2) второй член в правой части намного больше третьего. Оба члена сравниваются при $\sigma \sim n \gg 1$ и в уравнении (3) они одинаковы по порядку величины. Следовательно, при $\sigma > n$, т. е. для звездообразных полимеров, учет обоих поправочных членов эквивалентен учету только тройных столкновений удаленных участков цепей. Это объясняет, почему в [2], где учитывалась только эта причина аномального θ -поведения разветвленных полимеров, было получено удовлетворительное согласие с экспериментом для звездообразных полимеров. Если же $\sigma < n$, то гораздо важнее учет изменения вириального коэффициента бинарного взаимодействия мономеров за счет разветвленности. Поэтому не удивительно, что отклонения от теории, изложенной в [2], оказываются тем больше, чем меньше величина σ для исследуемых полимеров (см. табл. 2 в работе [2]).

Рассмотрим теперь величину α_θ набухания цепи в истинной θ -точке линейного полимера ($\tau=0$). Из уравнений (1)–(3) и (5) следует с учетом изложенного (при $v \sim a^3$)

$$\begin{aligned} \alpha_\theta^5 - \alpha_\theta^3 &\sim (n\sigma)^{1/2} \text{ при } \sigma \ll 1 \\ \alpha_\theta^5 - \alpha_\theta^3 &\sim n^{1/2} \sigma^{11/6} \text{ при } 1 \ll \sigma \ll n \\ \alpha_\theta^8 - \alpha_\theta^6 &\sim n^3 \text{ при } \sigma \gg n \end{aligned} \quad (6)$$

Далее найдем величину относительного понижения θ -температуры $\tau_{A_2} = (\theta - \theta_{A_2})/\theta$, определяемого по второму вириальному коэффициенту. τ_{A_2} можно получить из обобщения рассмотрения Флори [4] для величины исключенного объема полимерного клубка аналогично тому, как выше мы обобщили рассмотрение Флори для величины α^2 . В результате получим для каждой из областей (при $v \sim a^3$)

$$\begin{aligned} \tau_{A_2} &\sim (n\sigma/N)^{1/2} \text{ при } \sigma \ll 1, \\ \tau_{A_2} &\sim (n/N)^{1/2} \sigma \text{ при } 1 \ll \sigma \ll n \\ \tau_{A_2} &\sim n^{1/2}/N^{1/2} \text{ при } \sigma \gg n \end{aligned} \quad (7)$$

Отметим, что величины τ_{A_2} для гребнеобразных полимеров можно получить и другим более простым способом – из условия $\alpha = \alpha'$. Действительно, условие $\alpha = \alpha'$ означает, что все набухание полимера определяется вторичной структурой. Следовательно, если мы представим гребнеобразную макромолекулу в виде толстой червеобразной нити [3], то участки этой нити при $\alpha = \alpha'$ можно будет считать незаимодействующими. Ясно, что именно при этой температуре A_2 обращается в нуль.

Из уравнений (1)–(3) и (5) легко также получить температуру θ_a , при которой $\alpha^2 = 1$. Мы не будем здесь приводить соответствующих результатов, отметим только, что θ_a и θ_{A_2} могут существенным образом не совпадать.

дать и что наше рассмотрение подтверждает неравенство, предложенное в [2].

$$\theta_a < \theta_A < \theta \quad (8)$$

Легко видеть, что при $T=\theta$ величина $\alpha' \neq 1$. Это означает, что в червеобразной модели гребнеобразного полимера жесткость цепи в θ -точке отличается от жесткости линейного полимера. Соответствующее изменение персистентной длины можно получить из уравнений (1), (2) и (5) (с учетом $\alpha \sim \alpha'$)

$$a' \sim a \text{ при } \sigma \ll 1 \quad (9)$$
$$a' \sim \sigma^{\gamma_a} a \text{ при } \sigma \gg 1,$$

где a — персистентная длина линейного полимера, а a' — персистентная длина червеобразной модели гребнеобразного полимера. Увеличение жесткости червеобразной цепи при $\sigma \gg 1$ по сравнению с жесткостью линейной цепи было продемонстрировано в [3]. Более подробное изучение должно позволить проверить количественный закон уравнения (9).

Что касается сравнения уравнений (6)–(9) с экспериментальными данными, приведенными в [2] (для θ_a , θ_A , и α_θ), то теория, развитая в данной работе, позволяет значительно уменьшить расхождения с экспериментом по сравнению с теорией [2], учитывающей только тройные столкновения. Здесь, однако, не приводятся соответствующие расчеты, поскольку для подтверждения уравнений (6)–(9) необходимы более многочисленные измерения в каждой из областей изменения σ с целью проверки степенных асимптотик.

Автор искренне признателен И. М. Лифшицу за плодотворные обсуждения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
31 X 1977

Литература

1. Тезисы докладов совещания «Разветвленность макромолекул и ее влияние на свойства полимеров», Ленинград, 1973.
2. F. Canda, R. Rempp, H. Benoit, Macromolecules, 5, 627, 1972.
3. С. Я. Магарик, Г. М. Павлов, Высокомолек. соед., A17, 1691, 1975.
4. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 29, 396, 1955.
6. E. F. Casassa, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 54, 53, 1976.
7. A. P. Хокхлов, J. Phys., 38, 845, 1977.
8. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хокхлов, Ж. эксперим. и теорет. физ., 71, 1634, 1976.

ON THE BEHAVIOR OF BRANCHED POLYMERS IN θ -SOLVENTS

Khokhlov A. R.

Summary

The anomalous θ -behavior of the polymer chains of a comblike and star-like structure has been considered using the concept of «quasi-monomers». It has been shown that the features of such polymers in the θ -region are caused by not only the triad interactions of chains units, but also the change in the binary interactions due to branching. The role of these two causes has been cleared up. For each of the regions the decrease in θ -temperature and the coil expansion in θ -point have been calculated. Four regions of the qualitatively different θ -behavior of the branched polymers have been selected. A relation with the worm-like model of a comb-like polymer has been considered.