

ными ММР. Для выяснения этого вопроса проводятся дополнительные исследования.

Кривая ММР экстрагированного из древесины гомополимера (рис. 2, кривая 2) в отличие от ПС, полученного в блоке, имеет выраженный высокомолекулярный пик и значительный низкомолекулярный хвост. Происхождение высокомолекулярного пика, подобно привитому ПС, объясняется ограниченной подвижностью растущих цепей в сорбированном слое, но гомополимер дает пик при более низкой ММ по сравнению с привитым в связи с большей подвижностью цепей (отсутствует химическая связь ПС с древесиной). Низкомолекулярную фракцию гомополимера составляют продукты радиолиза ПС, преимущественно привитого полимера, что подтверждается изменением ММР гомополимера в зависимости от дозы облучения (рис. 3). С увеличением дозы облучения высокомолекулярный пик несколько смещается в сторону низких ММ, а низкомолекулярный пик быстро растет. О повышенной скорости радиолиза привитого ПС также свидетельствуют и значения средневесовых молекулярных масс \bar{M}_w полимеров, рассчитанных по данным ГПХ (рис. 4): с увеличением дозы облучения \bar{M}_w полимеров уменьшаются по линейному закону, в то время как полидисперсность не меняется. Это значит, что в данном интервале доз условия образования ПС не меняются, а уменьшение ММ вызывает радиолиз полимера. Уменьшение \bar{M}_w экстрагируемого гомополимера и ПС, полученного в блоке, происходит с одинаковой скоростью — $\Delta\bar{M}_w = 8 \cdot 10^3$ на 1 Мрад, в то время как деструкция привитого ПС протекает в 4 раза быстрее — $\Delta\bar{M}_w = 32 \cdot 10^3$ на 1 Мрад. Повышенная скорость деструкции привитого ПС, по-видимому, вызвана тем, что без прямого радиационного воздействия происходит передача энергии от древесины к полимеру (т. е. индуцированная деструкция). Аналогичные явления наблюдали и другие авторы при изучении полимеризации мономеров, сорбированных на силикагеле [7].

Институт химии древесины АН ЛатвССР
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Kenaga, I. D. Fennesley, V. T. Stannet, Forest Prod. J., 12, 61, 1962.
2. C. H. Collins, C. C. Thomas, C. M. Hyche, J. A. Sondel, Forest Prod. J., 17, 52, 1967.
3. S. Brunauer, P. M. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
4. K. Fukano, E. Kageyama, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1309, 1975.
5. М. А. Брук, А. Д. Абкин, В. В. Демидович, Л. В. Ерошина, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Н. В. Леденева, Высокомолек. соед., A17, 3, 1975.
6. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, N. Y., 1961.
7. K. Fukano, E. Kageyama, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1325, 1975.

УДК 541.64:539.199

О РАЗМЕРАХ И НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ УМЕРЕННО СЩИТЫХ ДЛИННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Ерухимович И. Я.

Большой теоретический и практический интерес для физики полимеров представляет исследование свойств длинной полимерной цепи, звенья которой обратимо «сшиваются» посредством какого-либо низкомолекулярного агента. Особый интерес представляет зависимость размеров цепи от числа сидящих на ней «шивок», рассматриваемая в данной работе.

В случае малости собственных размеров «швивок» по сравнению со среднеквадратичным расстоянием a между соседними звенями цепи, эти «швивки» можно, очевидно, рассматривать как обычные обратимые контакты звеньев. Таким образом, наша задача сводится к нахождению размеров цепи, состоящей из N звеньев, как функции числа n парных контактов звеньев друг с другом или, что то же самое, нахождению размеров цепи и числа контактов как функции энергии контакта ε . Теоретическое решение последней задачи дается, как известно, выражением для

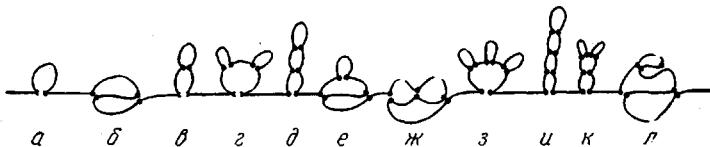


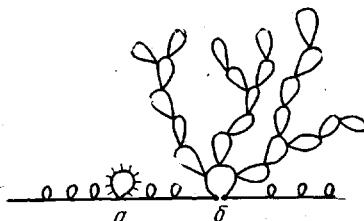
Рис. 1. Типичные простейшие циклы, возникающие в шитых цепях:

a — простая петля; $\delta, \varepsilon, \vartheta, \zeta, k$ — простейшие циклы, рассматриваемые в первом порядке скелетной теории возмущений; b, e, l — простейшие циклы, рассматриваемые во втором порядке скелетной теории возмущений; ω — простейший цикл третьего порядка

свободной энергии как функции N , ε и температуры T . Так как найти точный вид этого выражения не представляется возможным, то оно обычно вычисляется [1—5] с большей или меньшей точностью в так называемом приближении самосогласованного поля, физический смысл которого заключается в предположении о равноправии всех контактов звеньев друг

Рис. 2. Типичная структура длинной умеренно спитой цепи

Показано несколько простых петель, которые имеют небольшую длину, типичный более сложный цикл a , на котором черточками обозначены простые петли, и главный, содержащий в себе почти все звенья цепи, сверхсложный цикл b , структура каждого из ребер которого для простоты чертежа не указана



с другом. Несмотря на некоторые непринципиальные различия в результатах работ [1—5], для всех их характерна существенная роль собственного (исключенного) объема звеньев v_0 , в отсутствие которого цепь «сколапсировала» бы (сжалась в малый, не зависящий от N объем). Применимость приближения самосогласованного поля оправдана для достаточно длинных цепей, которые действительно находятся в глобуллярном состоянии, предсказываемом работами [1—5]. Однако предположение о равноправии всех контактов несправедливо для цепей, которые естественно назвать умеренно спитыми, примерная структура контактов которых представлена на рис. 1 и 2. Это следует из того, что вероятности образования различных видов контактов, изображенных на рис. 1, и вклады их в сжатие цепи различны. Поэтому для вычисления свободной энергии и размеров умеренно спитых цепей следует применять не приближение самосогласованного поля, а такую теорию, которая могла бы различать между собой неравноправные типы контактов и в то же время учитывать все возможные контакты одного типа. Именно такой теорией является «скелетная теория возмущения» (СТВ) [6], приложенная к статистике полимерной цепи в работе [7]. Следует подчеркнуть, что СТВ не противопоставляется обычному подходу [1—5], а дополняет его; обычный подход (теория самосогласованного поля) применим для описания глобулизованных цепей и не применим для описания умеренно спитых; наоборот, СТВ применима для описания умеренно спитых цепей и не применима для описания глобулизованных.

Вычисления, проведенные для простоты в первом порядке СТВ, который совпадает с теорией Гурро—Блатца—Пингса [8], учитывающей все виды контактов, построенных из простых петель (рис. 1, а), как показано на рис. 1 ($\varepsilon-\delta$, $z-k$) и 2, приводят к следующим результатам. Даже без учета исключенного объема звеньев среднеквадратичный радиус инерции $\langle R^2 \rangle$ растет с N при фиксированном значении определяемого ниже параметра притяжения δ

$$\langle R^2 \rangle = \frac{Na^2}{6} \begin{cases} 1 - (134z/105) + \dots & z = \delta \sqrt{N/\pi} \ll 1 \\ (4z)^{-1} [1 - (\pi z)^{-1} + \dots] & z = \delta \sqrt{N/\pi} \gg 1 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь a — среднеквадратичная длина связи, а $\delta = (3/2)^{3/2} (v/\pi a^3) \exp(-\varepsilon/kT)$, где v — приписываемый контакту объем. В отличие от $\langle R^2 \rangle$ среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\langle h^2 \rangle$ при фиксированном значении δ стремится к ростом N к пределу

$$\langle h^2 \rangle = a^2 \begin{cases} N [1 - (4z/3) + \dots] & z \ll 1 \\ 2\delta^{-2} [1 - (9/2\pi z^2) + \dots] & z \gg 1 \end{cases} \quad (2)$$

Физический смысл результатов (1) и (2) можно понять, если рассмотреть структуру умеренно сплитой цепи. С помощью СТВ можно показать, что переход от $z \ll 1$ к $z \gg 1$ сопровождается не только уменьшением размеров, но и перестройкой структуры цепи от гребенчатой с простыми петлями (рис. 1, а) в качестве навесок к кактусообразной (рис. 2) *. Именно флуктуационные выбросы «языков» кактусообразной структуры и обусловливают рост $\langle R^2 \rangle$ с N . При этом уменьшение $\langle h^2 \rangle$ при «шивании» цепи происходит просто за счет уменьшения эффективной длины цепи. Вклад в $\langle h^2 \rangle$ цикла любой длины по периметру тот же, что и одного звена. При фиксированном же параметре притяжения δ с ростом N растет и средняя длина «кактусов» причем, как следует из выражения (2), таким образом, что пропорциональное $\langle h^2 \rangle$ число звеньев, принадлежащих основу цепи, не может превысить значения $2 \cdot \delta^{-2}$. Физический смысл параметра δ следует из выражения для среднего числа n контактов в умеренно сплитецей с заданным δ

$$n \approx 2\delta AN, \quad (3)$$

где числовая постоянная $A \sim 1$ характеризует свойства малых петель и в общем случае должна браться из эксперимента (для гауссовой цепи $A \approx 0,7$). Таким образом, параметр δ с точностью до числового множителя есть просто доля сплитых звеньев $2n/N$, и задание δ эквивалентно заданию доли сплитых звеньев $2n/N$. Отметим, что приведенные выше результаты получены в предположении малости доли сплитых звеньев

$$\delta \ll 1, \quad n \ll N \quad (4)$$

Подстановка формулы (3) в выражение для z позволяет произвести следующую классификацию цепей по числу n существующих в них обратимых контактов:

1) $0 < n^2/N \ll 1$: слабосплитые цепи. Почти все n контактов соответствуют простым петлям, дающим малый вклад в сжатие цепи. Поэтому значения $\alpha_R = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ и $\alpha_h = \langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_0$, где $\langle R^2 \rangle_0$ и $\langle h^2 \rangle_0$ — характеристики цепи без взаимодействия (гауссова клубка), отличаются от единицы лишь малыми поправками $\sim n^2/N$;

2) $1 \ll n^2/N \ll (a^3/v_0)^{1/2}$: умеренно сплитецей цепи, примерная структура которых изображена на рис. 2. Для них

$$\langle R^2 \rangle = \frac{Na^2}{6} \frac{A}{2} \left(\frac{n^2}{\pi N} \right)^{-1/2} \quad (5)$$

$$\langle h^2 \rangle = Na^2 8A^2 (n^2/N)^{-1} = 8A^2 (N/n)^2 a^2 \quad (6)$$

* Это следует из увеличения средней сложности (количественной характеристики сложности цикла, введенной в [9]) возникающих в цепи полилиний при $z \gg 1$ по закону $C \sim z^2$.

Формулы (5) и (6) особенно хорошо показывают различие между СТВ и теорией самосогласованного поля, наиболее корректный вариант которой предложен в [3—5]. Хотя из [5] следует выражение для $\langle h^2 \rangle$, совпадающее по порядку величины с формулой (6), следующее из [5] выражение для $\langle R^2 \rangle$ будет совпадать также с формулой (6), а не с (5). Другими словами, в области умеренной сплюснутости теория [5] дает заниженные размеры цепи;

3) $n^2/N \gg (a^3/v_0)^8$: глобулизованное состояние цепи, в котором благодаря наличию исключенного объема, проявляющегося в тройных столкновениях, устанавливается равноправие всех контактов. Структура такой цепи соответствует облаку звеньев, плотность которого определяется применимой в этой области теорией [5]. Граница между умеренно сплюснутым и глобулизованным состоянием цепи по порядку величины определяется из условия равенства средней плотности звеньев в умеренно сплюснутой и в глобулизованной цепях.

Так как $n \ll N/2$, то при $N \ll (a^3/v_0)^8$, т. е. для не очень длинных цепей, состояние глобулы вообще не реализуется. Это значит, что даже при полной сплюснутости таких цепей большинство контактов принадлежит к типу простых петель, вклад которых в сжатие цепи мал. Пользуясь терминологией Готлиба [10], можно сказать, что простые петли дают существенный вклад лишь в локальную плотность, но не в объемную. Поэтому объемная плотность звеньев, которая определяется малым числом эффективных сложных контактов, хотя и велика по сравнению с объемной плотностью звеньев в гауссовом клубке, но достаточно мала, чтобы пренебречь влиянием исключенного объема.

В заключение отметим, что учет более сложных типов контактов (следующих приближений СТВ) является существенным и может, вообще говоря, отразиться на формулах (1), (2), (5) и (6). Однако останутся в силе качественные выводы, вытекающие из самого факта неравноправия различных видов контактов, который не учитывался ранее: наличие умеренно сплюснутого состояния цепи, в котором лишь малая доля контактов способствует сжатию цепи, и существенная разница зависимости от N различных размеров цепи $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$, первый из которых ограничен при заданном значении δ (или n/N), а второй — нет. Дальнейшего развития в этой области следует ожидать от сочетания идей скелетной теории возмущения и теории самосогласованного поля.

Научно-исследовательский институт
по биологическим испытаниям
химических соединений

Поступила в редакцию
24 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Биофизика, 10, 3, 1965.
2. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., A11, 364, 1969.
3. И. М. Либшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
4. И. М. Либшиц, А. Ю. Гросберг, Ж. эксперим. и теорет. физики, 65, 2399, 1973.
5. И. М. Либшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Ж. эксперим. и теорет. физики, 71, 1634, 1976.
6. Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, «Наука», 1973.
7. И. Я. Ерухимович, Высокомолек. соед., A19, 2388, 1977.
8. J. G. Curro, P. J. Blatz, C. J. Pings, J. Chem. Phys., 50, 2199, 1969.
9. И. Я. Ерухимович, Высокомолек. соед., A20, № 1, 1978.
10. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.