

# О НАБУХАНИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*Хохлов А. Р.*

В последнее время выявились существенные расхождения экспериментальных данных с теориями, описывающими набухание разветвленных макромолекул звездо- и гребнеобразного строения в хороших растворителях. Согласно существующим аналитическим теориям [1, 2], коэффициент набухания разветвленной макромолекулы в хорошем растворителе  $\alpha$  больше, чем коэффициент набухания линейной макромолекулы той же молекулярной массы. В то же время ряд экспериментальных фактов [3] свидетельствует об обратном. Недавно был поставлен прямой машинный эксперимент для звездообразных полимеров [4] и было с достоверностью выяснено, что такие макромолекулы набухают в хорошем растворителе слабее, чем линейные макромолекулы той же молекулярной массы, причем коэффициент набухания уменьшается с ростом степени разветвленности цепи. Целью настоящего сообщения является объяснение этого факта и построение простейшей теории набухания разветвленных гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе.

Существующие аналитические теории набухания разветвленных макромолекул в хороших растворителях [1] следуют теории Флори набухания линейных макромолекул [5]. Известно, что теория Флори достаточно хорошо описывает набухание полимерных клубков в разбавленных растворах, но, являясь теорией типа самосогласованного поля, теряет свою применимость в так называемой области умеренно-концентрированных хороших растворов (полимерные клубки сильно перекрываются, но объемная доля полимера в растворе остается еще низкой), в которой необходимо более тонкое описание [6]. Такое описание показывает [6, 7], что в этой области коэффициент набухания  $\alpha'$  линейного гибкоцепного полимера по порядку величины равен

$$(\alpha')^2 \sim c^{-\eta} \tau^\eta, \quad (1)$$

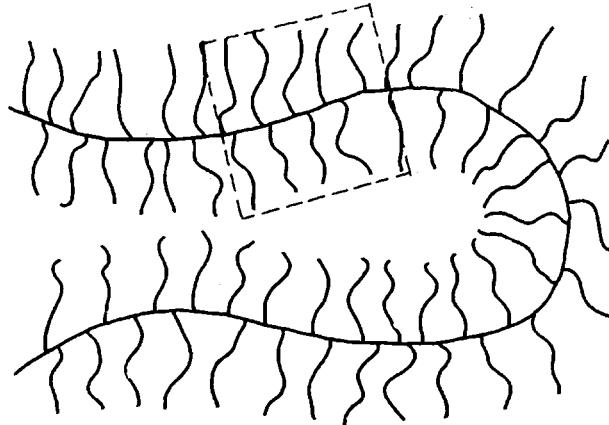
где  $c$  — средняя концентрация числа мономеров в растворе, а  $\tau = (T - \theta)/\theta$  — относительное расстояние до  $\theta$ -точки. (Здесь и в дальнейшем все длины будем измерять в единицах расстояния между двумя последовательными по цепи мономерами, т. е. полагать это расстояние  $a=1$ .) Видно, что  $\alpha'$  убывает с ростом  $c$  в отличие от предсказаний теорий типа самосогласованного поля. Этот факт был подтвержден как экспериментально [6], так и с помощью машинного эксперимента [8].

Неприменимость существующих аналитических теорий самосогласованного поля (типа [1]) к описанию набухания разветвленных макромолекул как раз и обусловлена тем, что средняя концентрация числа мономеров в пределах таких макромолекул столь высока, что она соответствует области умеренно-концентрированных растворов\*. В этой области описание типа Флори не учитывает концентрационной зависимости набухания (формула (1)). Оказывается, что именно это уменьшение коэффициента набухания линейных участков цепей, составляющих разветвленный полимер, при увеличении средней концентрации мономеров в пределах макромолекулы

\* Отметим, что теории типа самосогласованного поля теряют свою применимость в этой области только в хорошем растворителе. В  $\theta$ -растворителе они оказываются качественно применимыми при любых концентрациях [7]. Поэтому для описания  $\theta$ -поведения разветвленных полимеров можно использовать обычные методы [1, 9, 10]. Необходимо также помнить, что последующие формулы справедливы при не слишком малых  $\tau$  ( $\tau$  должно соответствовать области хорошего, а не  $\theta$ -растворителя; границы этих областей см. в [7]).

и определяет более слабое набухание разветвленных цепей в хороших растворителях по сравнению с линейными цепями.

Проведем соответствующее количественное рассмотрение. Как и в [10], разветвленный полимер будет характеризоваться параметрами:  $N$  – полное число мономерных звеньев в макромолекуле,  $n$  – число ветвей и  $\sigma$  – отношение числа мономерных единиц в ветвях к их числу в основной цепи, причем  $N$  и  $n \gg 1$ , а  $\sigma$  может принимать любое значение от 0 (линейный полимер) до  $\infty$  (звездообразный полимер). Можно выделить три различные области изменения  $\sigma$ , в которых выражения для  $\alpha$  будут различаться:  $\sigma \ll 1$



Гребнеобразная макромолекула в случае  $1 \ll \sigma \ll n$ .  
Пунктиром обведен участок макромолекулы на уровне «вторичной структуры». Длина этого участка порядка длины боковых ответвлений

(редкая «гребенка»),  $1 \ll \sigma \ll n$  (густая «гребенка») и  $\sigma \gg n$  («звезда»). Рассмотрим здесь подробно относительно наиболее сложный случай  $1 \ll \sigma \ll n$ , для остальных же случаев приведем лишь конечный результат.

В рассматриваемом случае густой «гребенки» помимо пространственной организации на уровне мономерных звеньев и на уровне всей макромолекулы можно выделить также промежуточный уровень пространственной организации («вторичную структуру») – на участке макромолекулы длиной порядка длины боковых ответвлений [10] (рисунок). Коэффициент набухания\* макромолекулы будет вычислен в два этапа. На первом этапе будет определен коэффициент набухания  $\alpha'$  участка вторичной структуры, обведенного пунктиром на рисунке, за счет отталкивания мономерных звеньев в пределах данного участка. Таким образом, будут определены параметры червеобразной нити (ее толщина и персистентная длина, которые в данном случае, очевидно, одного порядка), которой можно заменить гребнеобразную макромолекулу. В хорошем растворителе участки этой нити естественно считать непроницаемыми. На втором этапе обычным образом будет получен коэффициент набухания  $\alpha''$  червеобразной нити. Полный коэффициент набухания всей макромолекулы (совпадающий по порядку величины с коэффициентом набухания основной цепи) будет равен произведению коэффициентов набухания, определенных на первом и втором этапе:  $\alpha = \alpha' \alpha''$ .

\* Коэффициент набухания будем относить к невозмущенным размерам в отсутствие всяких объемных взаимодействий. Это может показаться не совсем удачным, поскольку даже в  $\theta$ -растворителе разветвленный полимер существенно набухает [10]. Однако: а) это весьма удобно для машинного эксперимента; б) зная теорию набухания в  $\theta$ -растворителе [10], легко перейти к коэффициенту набухания относительно  $\theta$ -размеров.

Итак, рассмотрим участок макромолекулы длиной порядка длины боковых ответвлений. В этом участке находится  $\sim \sigma$  линейных цепей, каждая из которых содержит  $\sim N/n$  мономерных звеньев. Средняя концентрация мономерных звеньев в этом участке

$$c \sim \frac{(N/n)\sigma}{(\alpha')^3 L_0^3} \sim 1/(\alpha')^3 (n/N)^{1/2} \sigma, \quad (2)$$

где  $L_0 \sim (N/n)^{1/2}$  — невозмущенные размеры рассматриваемого участка. С другой стороны, концентрация  $c$  из уравнения (2), как легко проверить обратной верификацией, соответствует области умеренно-концентрированных хороших растворителей, поэтому для  $\alpha'$  должно быть справедливо уравнение (1). Исключая  $c$  из уравнений (1) и (2), имеем

$$(\alpha')^5 \sim (N/n)^{1/2} \tau / \sigma \quad (3)$$

Коэффициент набухания на втором этапе  $\alpha''$  определяется обычным образом. Асимптотически, при больших  $\alpha'': (\alpha'')^5 \sim (\bar{N})^{1/2} \sim (n/\sigma)^{1/2}$ , где  $\bar{N} \sim n/\sigma$  — число перистентных длин в червеобразной нити. Отсюда

$$\alpha^5 = (\alpha')^5 (\alpha'')^5 \sim \tau N^{1/2} / \sigma^{3/2} \quad (4)$$

Результат уравнения (4) асимптотически верен при  $\alpha \gg 1$ . Можно записать его в более привычной форме Флори

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const} (\tau N^{1/2} / \sigma^{3/2}) \quad (5)$$

Необходимо иметь в виду, что уравнение (5) справедливо при не слишком малых  $\tau$  (см. первую сноску).

Видно, что поскольку  $\sigma \gg 1$ , то коэффициент  $\alpha$  для разветвленного полимера меньше, чем для линейного полимера с тем же  $N$ , и уменьшается с ростом степени разветвленности цепи, что и наблюдалось на эксперименте. Для звездообразного полимера ( $\sigma \gg n$ ) справедлив качественно тот же результат

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const} (\tau N^{1/2} / n^{3/2}) \quad (6)$$

Для гребнеобразного полимера с  $\sigma \ll 1$  получается, естественно, что  $\alpha$  не меняется существенно по сравнению со случаем линейного полимера

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const} \tau N^{1/2} \quad (7)$$

Таким образом, причиной более слабого набухания разветвленных полимеров в хороших растворителях является обусловленное большой средней концентрацией мономерных единиц в пределах макромолекулы уменьшение размеров составляющих эту макромолекулу цепей. Формулы (5)–(7) (существенно отличающиеся от соответствующих формул [1]) описывают коэффициент набухания  $\alpha$  с учетом этого уменьшения.

Автор благодарен И. М. Лифшицу за обсуждение результатов работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
11 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 29, 396, 1955.
2. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 5, 397, 1963.
3. R. V. Leemput, J. Meunier, Makromolek. Chem., 147, 191, 1971.
4. J. Mazur, F. McCrackin, Macromolecules, 10, 326, 1977.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes, Macromolecules, 8, 804, 1975.
7. M. Daoud, G. Jannink, J. Phys., 37, 973, 1976.
8. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A19, 63, 1977.
9. F. Candau, P. Rempp, H. Benoit, Macromolecules, 5, 627, 1972.
10. А. Р. Ходлов, Высокомолек. соед., A20, № 8, 1978.