

Представлялось интересным изучить изменение степени изомеризации в присутствии дигидразидов во времени. Для этого синтез олигоэфиров контролировали по изменению степени изомеризации. Была найдена зависимость  $1/(1-i)$  от времени. Как видно из рис. 2, процесс изомеризации, как для чистого полиэфира, так и для модифицированного дигидразидом щавелевой кислоты, подчиняется закономерностям реакции второго порядка.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
17 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. K. Gupta, R. R. Thanry, Macromolec. Chem., 139, 103, 1970.
2. Д. М. Филипенко, Л. Н. Седов, Е. А. Хромова, Ф. Г. Алексеева, Пласт. массы, 1974, № 12, 31.
3. E. E. Parker, Ind. Engng Chem., 58, 53, 1966.
4. P. Penczek, T. Lewandoska, Polimery, Trzeczywielkocz, 13, 59, 1968.
5. C. Bischof, R. Kressig, H. John, Plaste und Kautschuk, 17, 801, 1970.
6. H. Janssen, Chimia, 19, 154, 1965.
7. Ю. П. Брысин, О. Я. Федотова, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1977, № 9, 64.
8. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, О. И. Сиверцева, Т. А. Смирнова, Высокомолек. соед., B20, 540, 1978.
9. Дж. Аспар, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, В. В. Коршак, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1978, № 11, 17.

УДК 541.64:539.199

#### ОБ АНОМАЛЬНОМ ПЕРЕХОДЕ КЛУБОК — ГЛОБУЛА В ГЕТЕРОПОЛИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЕ

Кузнецов Д. В., Хохлов А. Р.

К настоящему времени выяснено как изменяется конформация гомополимерной макромолекулы в предельно разбавленном полимерном растворе при изменении качества растворителя — от рыхлого флюктуирующего клубка (в хорошем растворителе) до плотной сколлапсированной глобулы (в осадителе) [1]. Гетерополимерные макромолекулы изучены намного хуже, несмотря на то, что в этом случае имеется гораздо больше возможностей. Об одной из таких возможностей, не реализующихся в гомополимере, и пойдет речь в данной работе.

Мы рассмотрим макромолекулу статистического сополимера, состоящую из двух сортов мономерных звеньев А и Б. Доля  $p$  звеньев типа А пусть будет гораздо меньше единицы ( $p \ll 1$ ). Будем также считать, что взаимодействия Б — Б и А — Б соответствуют чистому отталкиванию за счет непроницаемости мономерных звеньев, а взаимодействие А — А отвечает сильному притяжению\*. Другими словами, растворитель является хорошим для звеньев сорта Б и очень плохим для звеньев сорта А.

В данной работе мы покажем, что переход клубок — глобула для описанной макромолекулы будет отличен по своему типу от перехода клубок — глобула в гомополимерной макромолекуле. Известно [1], что этот переход происходит в случае гомополимера несколько ниже  $\theta$ -температуры и, являясь фазовым, сопровождается существенными предпереходными явлениями в глобуллярной фазе, в результате которых при приближении к точке перехода глобула сильно разбухает. Мы покажем, однако, что в рассматриваемой гетерополимерной макромолекуле переход клубок — глобула

\* Разумеется, всюду идет речь о взаимодействиях, перенормированных присутствием молекул растворителя.

бок — глобула происходит выше  $\theta$ -температуры (в области хорошего растворителя относительно данного сополимера) и является резким фазовым переходом первого рода без всяких предпереходных явлений в глубокой фазе.

Предварительно в следующем разделе мы сделаем несколько общих замечаний, касающихся теории объемных эффектов в макромолекуле, состоящей из двух сортов мономерных звеньев.

**Объемные взаимодействия и гетерополимерной макромолекуле.** Объемные взаимодействия в макромолекуле, состоящей из двух сортов мономерных звеньев, были впервые рассмотрены в рамках первого порядка теории возмущений в работе [2]. Результаты этой работы были переформулированы в несколько более современных терминах в статье [3]. В работах [2, 3] показано, что в случае статистического сополимера роль эффективного второго вириального коэффициента взаимодействия мономеров играет величина

$$\langle B \rangle = B_{AA}p^2 + 2p(1-p)B_{AB} + (1-p)^2B_{BB}, \quad (1)$$

где  $B_{AA}$ ,  $B_{AB}$  и  $B_{BB}$  — вириальные коэффициенты взаимодействия соответствующих мономерных звеньев \*, а  $p$  — доля звеньев типа А. Равенство (1) следует понимать в том смысле, что формулы, описывающие влияние объемных взаимодействий на конформационные характеристики гомополимерной макромолекулы, пригодны и для случая статистического сополимера, если вместо второго вириального коэффициента подставить величину  $\langle B \rangle$ .

Это утверждение в работах [2, 3] было доказано только в рамках первого порядка теории возмущений. Важно подчеркнуть, что оно справедливо и в общем случае. Необходимо только, чтобы гетерополимерная цепь являлась однородной уже на масштабах много меньших характерных размеров макромолекулы \*\*. В этом случае, поскольку цепь состоит из большого числа однородных единиц, ее можно сопоставить с эквивалентной гомополимерной цепью [1, 5].

Как известно [1], в теории перехода клубок — глобула помимо второго вириального коэффициента взаимодействия мономеров важную роль играет также третий вириальный коэффициент. В случае сополимера аналогично формуле (1) легко получить выражение для эффективного третьего вириального коэффициента (в очевидных обозначениях)

$$\langle C \rangle = p^3C_{AAA} + 3p^2(1-p)C_{AAB} + 3p(1-p)^2C_{ABB} + (1-p)^3C_{BBB} \quad (2)$$

**Переход клубок — глобула в сополимере с редкими притягивающимися звеньями.** Проанализируем теперь формулы (1) и (2) для случая, когда  $p \ll 1$ , взаимодействие А — А соответствует сильному притяжению (рис. 1, а), а взаимодействия А — Б и Б — Б — отталкиванию (рис. 1, б). Будем считать, что во всех случаях характерный радиус  $r_0$  действия сил между звеньями (рис. 1) по порядку величины одинаков; обозначим характерный объем  $r_0^3$  через  $V$ . Предположим также, что потенциальная яма на рис. 1, а имеет значительную глубину:  $U_0 \gg T$ , где  $T$  — температура (константа Больцмана здесь и в дальнейшем полагается равной единице).

\* Усложнения, связанные с понятием о квазимономерах [4], намеренно игнорируются в данной работе; они не ведут к изменению ее качественных выводов.

\*\* Т. е. необходимо, чтобы существовали такие масштабы, которые с одной стороны, были бы много меньше размеров всей макромолекулы, а с другой — участок цепи этих масштабов содержал бы большое число звеньев обоих сортов, так что соответствующие доли звеньев в участке были бы близки к значениям  $p$  и  $1-p$ , характерным для всей цепи. В данной работе мы будем считать, что для рассматриваемого гетерополимера это условие выполнено.

При сделанных предположениях, учитывая определения вириальных коэффициентов [6], легко получить следующие оценки:

$$B_{AA} \sim -V \exp\left(\frac{U_0}{T}\right); \quad B_{AB} \sim V; \quad B_{BB} \sim V; \quad (3)$$

$$C_{AAA} \sim -V^2 \exp\left(\frac{3U_0}{T}\right); \quad C_{AAB} \sim -V^2 \exp\left(\frac{U_0}{T}\right); \quad C_{ABB} \sim V^2; \quad C_{BBB} \sim V^2$$

Поэтому при  $p \ll 1$  для величин  $\langle B \rangle$  и  $\langle C \rangle$  (равенства (1) и (2)) с учетом главных членов получаем по порядку величины, опуская все численные

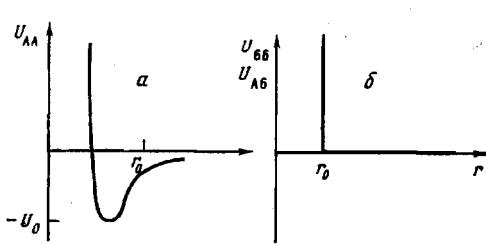


Рис. 1

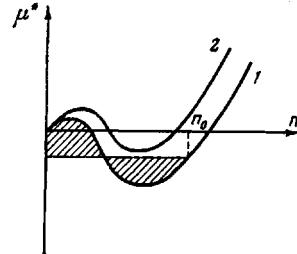


Рис. 2

Рис. 1. Потенциалы взаимодействия звеньев А – А (a), а также Б – Б и А – Б (б)

Рис. 2. Зависимость  $\mu^*(n)$  для рассматриваемого случая:

1 –  $T < T_c$ ; 2 –  $T = T_c$ . Горизонтальная секущая проведена лишь для случая  $T < T_c$ . Значение  $n_0$  также соответствует этому случаю

коэффициенты

$$\langle B \rangle \sim -p^2 V \exp\left(\frac{U_0}{T}\right) + V \quad (4)$$

$$\langle C \rangle \sim -p^3 V^2 \exp\left(\frac{3U_0}{T}\right) - p^2 V^2 \exp\left(\frac{U_0}{T}\right) + V^2 \quad (5)$$

Оценим значение  $U_0/T$ , необходимое для осуществления  $\theta$ -температуры. Из равенства (4) заключаем, что  $\langle B \rangle = 0$  при

$$\exp\left(\frac{U_0}{\theta}\right) \sim p^{-2} \quad (6)$$

Далее, используя равенства (5) и (6), получаем, что при  $T = \theta$

$$\langle C \rangle \Big|_{T=\theta} \sim -\frac{1}{p^3} V^2 \quad (7)$$

Таким образом, для рассматриваемого сополимера эффективный третий вириальный коэффициент оказывается в  $\theta$ -точке отрицательным.

Это означает, что график зависимости величины  $\mu^*$  (эффективного химического потенциала системы мономерных звеньев, взаимодействующих с вириальными коэффициентами  $\langle B \rangle$ ,  $\langle C \rangle$ ...), но не связанных в цепь, за вычетом его идеально-газовой части [1]) от концентрации мономерных звеньев  $n$  при температурах немного выше  $\theta$ -температуры имеет вид, изображенный на рис. 2. В то время как второй вириальный коэффициент, определяющий тангенс угла наклона графика  $\mu^*(n)$  при  $n=0$ , положителен, третий вириальный коэффициент (а также, как легко проверить, и ряд других высших вириальных коэффициентов) отрицателен и образует минимум на графике  $\mu^*(n)$  в области больших  $n$  (ср. с работой [1]).

Как известно [1], температура  $T_c$  перехода глобула — клубок определяется из условия совпадения горизонтальной секущей на рис. 2 (которая проводится так, чтобы заштрихованные на рисунке площади были равны) с осью абсцисс. Из рис. 2 непосредственно видно, что в рассматриваемом случае  $T_c > \theta$  и что в точке перехода средняя концентрация мономерных звеньев в глобуле  $n_0$  не мала (графический способ определения  $n_0$  показан на рис. 2), т. е. предпереходные явления в глобулярной фазе отсутствуют. Таким образом, в сополимере с редко рассеянными притягивающимися звеньями переход глобула — клубок является резким фазовым переходом первого рода, при котором объемная доля  $\vartheta$ , занимаемая мономерными звеньями в макромолекуле, меняется от значения порядка единицы ( $\vartheta \sim 1$ ) до весьма малого клубкового значения ( $\vartheta \sim N^{1-3v}$ ;  $v = 3/5$ ;  $N$  — число звеньев в макромолекуле).

В достаточно концентрированном растворе сополимера рассматриваемый эффект будет проявляться в выпадении раствора в плотный осадок непосредственно из хорошего растворителя (минута стадию  $\theta$ -растворителя).

В данной работе мы коротко рассмотрели лишь одну из характерных особенностей поведения растворов статистических сополимеров. Полученный результат показывает, что более систематическое изучение объемных эффектов в таких системах было бы весьма интересным.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Либшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Успехи физ. наук, 127, 353, 1979.
2. W. H. Stockmayer, L. Moore, M. Fixman, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
3. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224, 1966.
4. A. R. Хохлов, Polymer, 19, 1387, 1978.
5. P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, N. Y., 1979.
6. Дж. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, Изд-во иностр. лит., 1952.

УДК 541.64:547(313.2+258.2)

#### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

*Баулин А. А., Бабаина Е. В., Малькова Г. Я.,  
Вышинская Л. И., Иванчев С. С.*

Ранее [1] было установлено, что предварительная выдержка («старение») нанесенных титановых катализаторов с алюминийорганическими соединениями (АОС), служащими сокатализаторами, приводит к уменьшению активности образующихся каталитических систем в полимеризации этилена. Поскольку при восстановлении закрепленных на поверхности минеральных носителей галогенидов титана триэтилалюминием (ТЭА) в реакционной зоне образуются и накапливаются этилалюминий-галогениды [2], в присутствии которых скорость полимеризации этилена на наиболее активных нанесенных катализаторах (на основе носителя MgO), как показано нами в работе [3], значительно ниже, чем в присутствии ТЭА, выявленный результат нельзя однозначно объяснить только понижением валентности титана в активных центрах каталитической системы при ее «старении».