

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.199

ГАУССОВЫ РАЗМЕРЫ ХАОТИЧЕСКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ

Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П.

Определение размеров хаотически разветвленных макромолекул представляет существенный интерес в связи с задачей установления количественных корреляций: процессы получения — структура макромолекул — свойства. Логически первым шагом в решении этой задачи является расчет невозмущенных (гауссовых) размеров цепи, учитывающий неоднородность образования ветвей и их распределения по длинам. Средние размеры и функции распределения по размерам разветвленных цепей определяли в ряде работ как аналитическими методами [1—3], так и методами машинного эксперимента [4—8]. В работах [1—3] рассмотрены модели свободносочлененных статистически разветвленных макромолекул в предположении, что расстояния между соседними узлами ветвления могут быть одинаковыми [3] или подчиняться случайному распределению, оставаясь одинаковыми лишь в среднем [1, 2].

В работах [1—3] получены выражения для среднеквадратичного радиуса инерции цепи в зависимости от функциональности и числа точек ветвления в макромолекуле. Однако, как указывалось раньше [7—9], в использованных авторами работ [1—3] моделях неявно подразумевается эквивалентность всех ветвей макромолекулы вне зависимости от последовательности их образования. В действительности же ветви, вырастающие на более поздних этапах роста разветвленной макромолекулы, содержат в среднем меньшее количество точек ветвления, чем первые ветви. Кроме того, в процессе роста макромолекулы могут изменяться температура, давление, концентрация реагирующих компонентов, что оказывает влияние на распределение растущих ветвей по размерам. Этот эффект проявляется, например, в процессах радикальной полимеризации этилена [10] и винилацетата [11, 12]. Особенность подобных процессов состоит в том, что длиноцепочечная разветвленность образуется по реакции передачи цепи от макрорадикала на произвольное звено «макромолекулы». Вследствие этого рост отдельной макромолекулы может продолжаться в течение всего времени ее пребывания в полимеризационной среде, а среднее число ветвей в макромолекуле может достигать нескольких десятков.

В наших предыдущих работах [7, 8] средний гауссовый размер хаотически разветвленных цепей и функцию распределения по размерам рассчитывали на ЭВМ, причем по аналогии с реальным процессом радикальной полимеризации предполагали, что очередная ветка с равной вероятностью вырастает из любого звена уже имеющейся макромолекулы. Возможность в рамках предложенного алгоритма варьирования длии ветвей в зависимости от порядка их образования позволяет учесть изменение во времени физико-химических и технологических параметров процесса полимеризации на распределение растущих ветвей во времени по размерам.

В данной работе предлагается новый аналитический метод расчета среднего значения радиуса инерции гауссовой хаотически разветвленной цепи, основанный на замене совокупности конформаций ветви, по которым проводится усреднение, распределенной в пространстве плотностью сегментов гауссового клубка. Метод позволяет получить аналитические соотношения для среднего значения радиуса инерции в зависимости от числа, порядка образования и размеров ветвей макромолекулы.

Поскольку константа скорости роста (присоединения мономеров) много больше константы скорости передачи цепи на полимер¹, временем роста ветви по сравнению с промежутком времени между двумя последовательными ветвлением можно пренебречь и считать рост ветви мгновенным. В отличие от работ [1–3] предполагали, что центры ветвления, имеющиеся в макромолекуле, возникли последовательно. Сначала на линейной цепи (назовем ее цепью первого поколения) возникла одна точка ветвления, т. е. образовалась разветвленная цепь с одной ветвью (цепь второго поколения). Дальнейший рост макромолекулы происходит из-за возникновения нового центра ветвления на уже имеющейся цепи второго поколения и т. д.

При расчете среднего значения радиуса инерции хаотически разветвленной цепи операции усреднения по местам возникновения ветвей (топологии макромолекулы) и различным конформациям разветвленной цепи переставимы. Поэтому усреднение по возможным положениям очередной точки ветвления можно проводить после того, как произведено усреднение по конформациям уже имеющейся цепи. Так как вероятности передачи цепи на любое звено уже имеющейся макромолекулы равны, то вероятность возникновения ветвления в произвольной точке пространства пропорциональна усредненной по конформациям плотности статистических сегментов в этой точке, причем усредненная плотность статистических сегментов разветвленной цепи в произвольной точке пространства складывается, очевидно, из усредненной плотности сегментов всех имеющихся ветвей.

Рассмотрим цепь n -го поколения, т. е. макромолекулу, состоящую из n ветвей² (для примера на рис. 1 приведена макромолекула четвертого поколения). Выберем начало координат в начале первого сегмента первой ветви и будем характеризовать каждую макромолекулу n -го поколения вектором длин ее ветвей $\{L_n\} = \{l_1, l_2, \dots, l_n\}$ (l_i – число статистических сегментов i -й ветви) и вектором $\{A_n\} = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$. Компоненты последнего – это векторы, проведенные из начала координат в начала каждой ветви, возникшей на определенном этапе роста макромолекулы. Порядок следования компонентов векторов $\{L_n\}$ и $\{A_n\}$ определяется процессом роста макромолекулы n -го поколения, а именно, вначале выросла цепь длиной l_1 и $|a_1| = 0$, затем в точке a_2 ветвь длиной l_2 и т. д. Векторы $\{L_n\}$ и $\{A_n\}$ однозначно определяют каждую индивидуальную хаотически разветвленную макромолекулу.

Для расчета среднеквадратичного радиуса инерции введем функцию $F_n(\{A_n\}/\{L_n\})$, определяющую условную плотность вероятности нахожде-

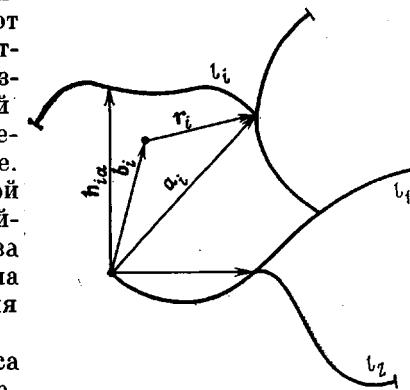


Рис. 1. Макромолекула четвертого поколения

¹ Отношение константы скорости передачи цепи на полимер к константе скорости роста, например, для ПЭ при 50° составляет $6 \cdot 10^{-3}$, а для ПВА при 70° $2 \cdot 10^{-4}$ [13].

² В отличие от работы [9] будем называть ветвями участки между узлом ветвления и свободным концом цепи, тем самым сохранив память об истории образования ветви.

ния (при заданном векторе длин $\{L_n\}$) начал возникших ветвей в точках пространства, определяемых вектором $\{\mathbf{A}_n\}$.

Условие нормировки для F_n

$$\int F_n(\{\mathbf{A}_n\}/\{L_n\}) \{d\mathbf{A}_n\} = 1, \quad (1)$$

где $\{d\mathbf{A}_n\} = \{da_1, da_2, \dots, da_n\}$.

Выведем рекуррентное соотношение между функциями F_n и F_{n-1} . Плотность статистических сегментов в произвольной точке пространства X , усредненная по возможным конформациям разветвленной цепи с $(n-1)$ веткой, длины которых определяются вектором $\{L_{n-1}\}$ при фиксированном положении точек a_1, a_2, \dots, a_n , составит

$$P_n(X/\{\mathbf{A}_{n-1}\}, \{L_{n-1}\}) = \sum_{i=1}^{n-1} \rho_i(X-a_i), \quad (2)$$

где $\rho_i(X-a_i)$ – бинарная корреляционная функция для статистических сегментов i -й ветви (с началом в точке a_i) относительно ее первого звена.

Пусть $L_n = \sum_{i=1}^n l_i$. Тогда плотность вероятности возникновения n -й ветви в точке a_n равна $P_n(a_n/\{\mathbf{A}_{n-1}\}, \{L_{n-1}\})/L_{n-1}$ и

$$F_n(\{\mathbf{A}_n\}/\{L_n\}) = F_{n-1}(\{\mathbf{A}_{n-1}\}/\{L_{n-1}\}) \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \rho_i(a_n-a_i)}{L_{n-1}} \quad (3)$$

Бинарная корреляционная функция $\rho_i(X-a_i)$ определяется для гауссового клубка следующим образом [14]

$$\rho_i(X-a_i) = \sum_{j=1}^{l_i} W_j(|X-a_i|), \quad (4)$$

$$\text{где } W_j(X-a_i) = \left(\frac{3}{2\pi r^*{}^2} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{3(|X-a_i|)^2}{2r^*{}^2} \right) \\ r^*{}^2 = \langle r_{j_0}{}^2 \rangle = Al_0 j,$$

где A – длина сегмента Куна, l_0 – длина звена. Из условия нормировки следует

$$\int \rho_i(X-a_i) dX = l_i, \quad (5)$$

а из выражения (4) имеем

$$I_i = \int \rho_i(X-a_i) (X-a_i)^2 dX = \frac{l_i^2}{3} + l_i \langle s_i{}^2 \rangle \quad (6)$$

Здесь $\langle s_i{}^2 \rangle$ – среднеквадратичный радиус инерции i -й ветви

$$\langle s_i{}^2 \rangle = \frac{l_i}{6} \quad (6a)$$

Скобки $\langle \rangle$ здесь и далее означают усреднение по различным конформациям цепи.

Так как по определению $F_i(\{\mathbf{A}_i\}/\{L_i\}) = F_i(a_i/l_i) = \delta(a_i)$ ($\delta(X)$ – функция в трехмерном пространстве), то из выражения (3) по индукции получаем

$$F_n(\{A_n\}/\{L_n\}) = \delta(a_i) \frac{\rho_{21}(\rho_{31} + \rho_{32}) \dots (\rho_{n1} + \dots + \rho_{n(n-1)})}{L_1 L_2 \dots L_{n-1}}, \quad (7)$$

где введено обозначение $\rho_{kl} = \rho_{li}(a_k - a_l)$.

Для вычисления среднеквадратичного радиуса инерции $\langle \overline{R_n^2} \rangle$ молекулы, определенной вектором $\{L_n\}$, следует произвести усреднение по всем возможным положениям точек ветвления a_1, a_2, \dots, a_n

$$\langle \overline{R_n^2} \rangle = \int F_n(\{A_n\}/\{L_n\}) \langle R_n^2 \rangle (\{A_n\}, \{L_n\}) \{dA_n\}, \quad (8)$$

где $\langle R_n^2 \rangle$ — радиус инерции молекулы с заданными $\{A_n\}$ и $\{L_n\}$.

Таким образом, подставляя в уравнение (8) выражения (7) и (4) при заданном законе взаимосвязи $\langle R_n^2 \rangle$ и $\{A_n\}$ можно провести интегрирование по формуле (8) и получить аналитическое соотношение, связывающее компоненты вектора $\{L_n\}$ и среднее по ансамблю макромолекул значение среднеквадратичного радиуса инерции хаотически разветвленной макромолекулы.

Пусть радиус-вектор положения α -го сегмента i -й ветви $h_{i\alpha}$ центра инерции i -й ветви b_i и пусть $r_i = a_i - b_i$ (рис. 1). По определению радиуса инерции

$$R_n^2 = \frac{1}{2L_n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\alpha=1}^{l_\alpha} \sum_{\beta=1}^{l_\beta} (h_{i\alpha} - h_{j\beta})^2 \quad (9)$$

После суммирования по индексам α и β в уравнении (9) радиус инерции может быть выражен через векторы b_i

$$R_n^2 = \frac{1}{2L_n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (b_i - b_j)^2 l_i l_j + \frac{1}{L_n} \sum_{i=1}^n (s_i^2) l_i, \quad (10)$$

где (s_i) — радиус инерции i -й ветви.

Для усреднения по различным расположениям точек ветвления выражим R_n^2 через радиус-векторы $\{a_i\}$. Подставляя в уравнение (10) $a_i = b_i + r_i$ и производя усреднение по конформациям каждой ветви, получим

$$\begin{aligned} \langle \overline{R_n^2} (\{A_n\}, \{L_n\}) \rangle &= \frac{1}{L_n} \sum_{i=1}^n l_i \langle \overline{s_i^2} \rangle + \\ &+ \frac{1}{2L_n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l_i l_j \zeta_{ij} - \frac{1}{L_n^2} \sum_{i=1}^n l_i \left(1 - \frac{l_i}{L_n} \right) \overline{r_i^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

причем [15]

$$\overline{r_i^2} = \frac{l_i}{3}, \quad (12)$$

$\mathbf{a} \cdot \zeta_{ij} = \overline{(a_i - a_j)^2}$.

По определению среднего по всем возможным положениям точек ветвления a_1, a_2, \dots, a_n имеем

$$\begin{aligned} \zeta_{ij} &= \int F_n(\{A_n\}/\{L_n\}) (a_i - a_j)^2 \{dA_n\} = \\ &= \int F_{i-1}(\{A_{i-1}\}/\{L_{i-1}\}) \{dA_{i-1}\} \frac{1}{L_{i-1}} \sum_{k=1}^{i-1} \int \rho_{ik} (a_i - a_j)^2 da_i \end{aligned}$$

Учитывая выражения (5) и (6), получаем

$$\xi_{ij} = \frac{1}{L_{i-1}} \sum_{k=1}^{i-1} I_k + \frac{1}{L_{i-1}} \sum_{k=1}^{i-1} l_k \xi_{kj} \quad (13)$$

$$\text{Пусть } U_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l_i l_j \xi_{ij}, \quad Z_i = \sum_{k=1}^i I_k, \quad T_{i-1} = \sum_{k=1}^{i-2} l_k \xi_{i-1,k}.$$

Для T_i может быть получено следующее рекуррентное соотношение:

$$T_{i+1} = T_i (1 + c_i) + (I_i + c_i Z_{i-1}) \quad (14)$$

или

$$T_i = (I_{i-1} + c_{i-1} Z_{i-2}) + \sum_{j=1}^{i-2} (I_j + c_j Z_{j-1}) p_{jn},$$

где

$$p_{jn} = \sum_{k=j+1}^n (1 + c_k), \quad c_k = l_k / L_k.$$

Умножим обе части выражения (13) на l_i и просуммируем по индексу i от 1 до $(n-1)$. Тогда имеем

$$T_n = \sum_{i=1}^{n-1} l_i \xi_{ii} = Z_{n-1} + \frac{1}{L_{n-1}} \cdot U_{n-1} \quad (15)$$

и для U_n получаем рекуррентное соотношение

$$U_n = (T_{n+1} - Z_n) L_n \quad (16)$$

Подставляя выражения (14) и (16) в формулу (11), для среднего значения радиуса инерции окончательно имеем

$$\langle \overline{R_n^2} \rangle = \frac{1}{L_n} \left(\sum_{i=1}^n f_i \langle s_i^2 \rangle + \sum_{i=1}^n q_i \frac{l_i}{3} \right), \quad (17)$$

где

$$f_i = l_i \left(1 + \frac{\Phi_i}{2} \delta_{in} \right)$$

$$q_i = \frac{l_i}{L_n} - 1 + \frac{\Phi_i}{2} (1 - \delta_{in})$$

$$\Phi_i = \left(c_n + p_{k,n+1} + \sum_{j=k+1}^{n-1} c_j p_{j,n+1} - 1 \right) (1 - \delta_{in})$$

(δ_{ij} – символ Кронекера).

Таким образом, полученное соотношение (17) позволяет рассчитать значения среднеквадратичного радиуса инерции хаотически разветвленной цепи, состоящей из n ветвей с произвольными длинами l_1, l_2, \dots, l_n . Среднее значение радиуса инерции цепи определяется средними радиусами инерции и длинами (числом статистических сегментов) ветвей, а также в отличие от того, что предполагалось в предшествующих работах, порядком их возникновения.

Пример. Если физико-химические условия полимеризации поддерживаются постоянными, то длины ветвей, образованных в разные моменты времени, оказываются в среднем одинаковыми. В качестве простейшего примера вычислим размеры макромолекулы, у которой все ветви имеют одинаковую длину, т. е.

$$l_k = l, \quad L_k = kl, \quad c_k = \frac{1}{k}, \quad p_{k,n+1} = \frac{n+1}{k+1} \quad (18)$$

Подстановка выражений (18) в уравнение (17) с учетом выражения (6а) дает следующий результат:

$$\langle \overline{R_n^2} \rangle = -\frac{5l}{6} + \frac{l}{2} \frac{n+1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \frac{l(n-1)}{3n^2} \quad (19)$$

и для g -фактора цепи $\left(\bar{g}_n = \frac{\langle R_n^2 \rangle_p}{\langle R_n^2 \rangle_n} \right)$, где индексы «р» и «л» относятся к разветвленной и линейной цепям, равной ММ

$$\bar{g}_n = -\frac{5}{n} + \frac{3(n+1)}{n^2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \frac{2(n-1)^2}{n^3} \quad (20)$$

или для больших n

$$\bar{g}_n = -\frac{5}{n} + \frac{3(n+1)}{n^2} (C + \ln n) - \frac{2(n-1)^2}{n^3}, \quad (20a)$$

где $C=0,5772$.

На рис. 2 представлены зависимости среднего значения g -фактора от числа точек ветвления. Значения \bar{g}_n , рассчитанные по формуле (20), при больших n в несколько раз меньше (например, при $n=40$ в ~2 раза), чем соответствующие значения \bar{g} -фактора, рассчитанные в работах [1–3, 7, 8]³. Это становится понятным, если учесть, что в указанных работах все расстояния между точками ветвления и между точкой ветвления и концом ветви одинаковы или одинаковы лишь в среднем. Таким образом, центры ветвления и концы ветвей макромолекулы образуют своего рода «квазикристаллическую решетку», причем добавление каждой новой ветви обязательно приводит к соответствующему увеличению радиуса инерции.

В противовес этому в рассмотренной модели учитываются и такие структуры, у которых гауссовые клубки, образуемые различными ветвями, существенно «перекрываются». Поэтому радиус инерции, усредненный по ансамблю макромолекул, оказывается меньше, чем в моделях, исследованных ранее.

Авторы благодарят Т. М. Бирштейн за обсуждение работы и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zimm B. H., Stokmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
2. Kurata M., Fukatsu M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 9, p. 2934.
3. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1951, т. 78, № 6, с. 1123.

³ При $n \rightarrow \infty$ асимптотическое поведение $\bar{g}_n \rightarrow \frac{\ln n}{n}$ предсказывается также и

формулами, полученными В. Н. Цветковым [3].

4. Redner S. J. Phys. A, 1979, v. 12, № 9, p. 239.
5. Seitz W. A., Klein D. J. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, № 10, p. 5190.
6. Ross-Morhy S. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 497.
7. Будгов В. П., Коган С. И., Оградина Г. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 360.
8. Коган С. И., Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1148.
9. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 328.
10. Erlich E., Mortimer G. Adv. Polymer Sci., 1970, v. 448, № 7, p. 386.
11. Домарова Н. М., Будгов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 505.
12. Будгов В. П., Годунова П. И. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 604.
13. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 109.
14. Скворцов А. Н., Гоглиб Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1971.
15. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 466.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
7.X.1983

УДК 541.64:536.6:539.2

**БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА
С АМОРФНЫМ БЛОКОМ. ПЕРВАЯ КРИТИЧЕСКАЯ
КОНЦЕНТРАЦИЯ ДЛЯ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

*Сыромятникова Т. А., Власов Г. П., Гинзбург Б. М.,
Иванова Р. А., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д.,
Френкель С. Я., Шабельс Б. М., Шепелевский А. А.*

В недавно опубликованной работе [1] Матесон и Флори разработали на основе решеточной модели статистическую термодинамику бинарных систем растворитель — блок-сополимер, где молекулу блок-сополимера моделировали последовательностью жестких стержней (мезогенные блоки), соединенных гибкими связями (аморфные блоки). В настоящей работе предпринята попытка экспериментального изучения подобных систем. В качестве мезогенного блока (блок А) был выбран поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГ), а в качестве аморфного блока (блок Б) либо ПС, либо ПММА.

Цель работы — изучение влияния длины и химической природы аморфного блока, а также типа блочности на первую критическую концентрацию ϕ^* блок-сополимера в растворе.

**Результаты определения первых критических концентраций блок-сополимера ϕ^* ,
мезогена в блок-сополимере $\Phi^*_{\text{ПБГ}}$ и гомополимера ПБГ $\Phi^*_{\text{ПБГ}}$**

Тип блочности	$M \cdot 10^{-3}$			Мольное отношение блока А : Б	φ^*	$\hat{\varphi}^*_{\text{ПБГ}}$	$\Phi^*_{\text{ПБГ}}$
	блок А	блок Б	блок-сопо- лимер				

ПБГ — ПММА

АБ	150	60	210	1,08 : 1	17±1	12±1	13±1
АБ	80	60	140	0,56 : 1	34±2	19±1	19±1
ABA	100	30	230	2,9 : 1	19,5±1	17±1	16±2
ABA	50	60	160	0,73 : 1	41±2	25±1	25±2

ПБГ — ПС

ABA	47	16	110	2,8 : 1	27±1	23±1	26±2
-----	----	----	-----	---------	------	------	------