

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVIII

1986

№ 2

УДК 541.64:532.77

О НАБУХАНИИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В θ -РАСТВОРИТЕЛЕ

Романцова И. И.

Рядом экспериментальных исследований установлены отклонения в поведении разбавленных растворов звездообразных полимеров от предсказаний классических теорий [1–4]. Эти отклонения наблюдаются не только в хорошем растворителе, но и в θ -условиях; характер отклонений зависит от функциональности цепей. Аномальное поведение звездообразных полимеров в θ -точке неоднократно исследовали аналитически, однако результаты существенно различны [5–8]. Получение надежных количественных данных по набуханию в ходе физического эксперимента затруднено, поэтому для оценки корректности приближенных аналитических соотношений в работе использован метод Монте-Карло.

В качестве модели рассматривали симметричные f лучевые звездообразные цепи на кубической объемно-центрированной решетке. При построении непересекающейся конформации звезды использовали метод Розенблютов [9]. Для учета взаимодействия с растворителем паре узлов цепи, расположенных в соседних узлах решетки, приписывали энергетический множитель ε . θ -условиям для линейных цепей на объемно-центрированной решетке соответствует значение $\varepsilon = -0,23$ [10]. Подробнее моделирование и определение θ -условий описаны в работе [10]. Расчеты проводили на ЭВМ БЭСМ-6 для цепей, содержащих от трех до восьми лучей, с полным числом звеньев N , равным 80, 120 и 160. Результаты усредняли по набору, содержащему $(6-8) \cdot 10^3$ независимых конформаций.

Рассмотрим набухание звездообразных полимеров в θ -условиях. Под θ -точкой будем понимать θ -температуру линейного аналога (температуру Флори). В работе рассчитывали средние квадраты радиуса инерции звездообразных цепей $\langle R_{\text{зв}}^2 \rangle$, коэффициенты набухания определяли как отношение истинных размеров к их невозмущенным значениям

$$\alpha^2 = \langle R_{\text{зв}}^2 \rangle / \langle R_{\text{зв}}^2 \rangle_{\text{гус}}$$

Коэффициенты набухания цепей разной функциональности, полученные в машинном эксперименте, приведены в табл. 1. Видно, что набухание звезд наблюдается уже в θ -условиях, что согласуется с результатами предыдущих исследований [1, 4, 11]. Как показано в работе [10], аномальные свойства разбавленных растворов звездообразных полимеров определяются особенностями внутримолекулярной организации таких цепей. Машинный эксперимент позволил установить повышенные значения средней и локальной плотности звездообразных макромолекул по сравнению с линейными, а также значительную роль внутримолекулярных взаимодействий третьего и высших порядков. В работах [12, 13] установлено, что именно внутримолекулярные взаимодействия выше второго порядка являются причиной отклонений от идеальности.

Как видно из табл. 1, аномалии в поведении звездообразных макромолекул возрастают с увеличением функциональности. Этот вывод качественно согласуется с некоторыми экспериментальными данными и результатами машинного эксперимента. Так, для растворов звездообразного полистирола в циклогексане [2, 4] и полизопрена в диоксане [3] θ -температура снижается с увеличением числа лучей звезды. Такая же

Таблица 1

Коэффициенты набухания звездообразных полимеров в θ -растворителе

N	α^2 при значениях f					
	3	4	5	6	7	8
80	1,04	1,07	—	1,16	1,23	1,29
120	1,04	1,07	1,10	1,15	—	1,28
160	1,03	1,07	1,10	1,16	1,20	1,26

Таблица 2

Показатели степени зависимости $g \sim f^\gamma$

Метод определения	N	γ *	r **	Число точек	Литература
Машинный эксперимент	80	-0,61(0,01)	0,999	5	Настоящая работа
	120	-0,63(0,02)	0,998	5	То же
	160	-0,64(0,01)	0,999	6	»
	80+120+160	-0,63(0,01)	0,999	17	»
	∞	-0,72(0,02)	0,999	5	[11]
	∞	-0,60(0,02)	0,997	8	[16]
Физический эксперимент	—	-0,75(0,06)	0,971	11	[16]
	—	-0,60(0,07)	0,981	4	[17]
	—	-0,54(0,16)	0,813	8	[4]
Аналитический расчет	—	-1	—	—	[15]
	—	-0,5	—	—	[8, 17]
	—	-0,25	—	—	[5, 6]
	—	0	—	—	[7]

* В скобках указаны стандартные отклонения.

** Коэффициенты корреляции уравнений регрессии.

зависимость установлена в машинном эксперименте [14] для цепей на тетраэдрической решетке. (Положение θ -точки определяли для звезд из условия $\delta=1$, где $\langle R_{3\theta}^2 \rangle = AN^\delta$.) Для цепей на объемно-центрированной решетке [10] с увеличением f расхождение истинных и невозмущенных значений средней плотности возрастает, также повышается роль внутрицепочных взаимодействий высших порядков.

Для количественного описания эффекта аномального набухания звезд в θ -условиях использовали метод Флори с учетом тройных взаимодействий звеньев [5], концепцию квазимономеров [6], теорию перехода клубок — глобула [7] и теорию скейлинга [8]. Результаты этих подходов существенно различаются. Так, для зависимости

$$\alpha_\theta^2 \sim f^\beta \quad (1)$$

получены значения $\beta=0,5$ [8]; 0,75 [5, 6] и 1 [7]. Установлена также независимость коэффициентов набухания от степени полимеризации

звезды, что подтверждается результатами машинного эксперимента (табл. 1).

Наряду с коэффициентом набухания, количественной характеристикой аномального поведения звездообразных макромолекул может служить также коэффициент разветвленности

$$g_0 = \langle R_{\text{зв}}^2 \rangle / \langle R_{\text{лин}}^2 \rangle_{\text{гаус}} \sim f^\beta \quad (2)$$

Хорошо известно, что для гауссовых звезд $g = (3f - 2)/f^2 \sim f^{-1}$ [15], поэтому показатели β и γ связаны соотношением

$$\beta = \gamma + 1 \quad (3)$$

Показатели степени зависимости (2), полученные обработкой результатов машинного эксперимента методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Видно, что наблюдается более слабая зависимость от функциональности, чем для невозмущенных цепей. Полученные значения γ практически совпадают с результатами обработки по методу наименьших квадратов литературных данных машинного и физического эксперимента.

Сравним полученные оценки с результатами различных аналитических подходов. Значения γ , рассчитанные на основании работ [5–8] с учетом соотношения (3), приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, данные машинного эксперимента хорошо согласуются с предсказаниями скейлингового подхода [8, 17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Zilliox J. G. Makromolek Chem., 1972, B. 156, S. 121.
2. Roovers J. E. L., Bywater S. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 443.
3. Bauer B. J., Hadjichristidis N., Fetters L. J., Roovers J. E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 7, p. 2410.
4. Huber K., Burchard W., Fetters L. J. Macromolecules, 1984, v. 17, № 4, p. 541.
5. Candau F., Rempp P., Benoit H. Macromolecules, 1972, v. 5, № 5, p. 627.
6. Khokhlov A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1387.
7. Khokhlov A. R. Polymer, 1984, v. 22, № 4, p. 447.
8. Birshtein T. M., Zhulina E. B. Polymer, 1984, v. 25, № 10, p. 1453.
9. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 2, p. 356.
10. Романова И. И. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 3, с. 671.
11. Mazur J., McCrackin F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 326.
12. Oyama T., Oono Y. J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, № 4, p. 1348.
13. Martin J. E. Macromolecules, 1984, v. 17, № 6, p. 1263.
14. Kolinski A., Sikorski A. Polymer Letters, 1982, v. 20, № 3, p. 177.
15. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
16. McCrackin F., Mazur J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1214.
17. Daoud M., Cotton J. P. J. Phys., 1982, v. 43, № 3, p. 531.

Институт горючих ископаемых

Поступила в редакцию
14.III.1985

УДК 541 (64+127+24)

КИНЕТИКА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ КАТАЛИЗЕ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА МОНОМЕР

Гридинев А. А., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С.

Катализическая передача цепи на мономер приводит к определенному строению концевых групп низших олигомеров метакрилатного ряда [1] и может лежать в основе эффективного метода чистого синтеза соответ-