

УДК 541.64:539.199

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ
СТАТИСТИКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Кучанов С. И., Королев С. В.

Для вычисления зависящих от конформаций характеристик разветвленных полимеров развит новый подход, основанный на использовании корреляционных функций плотности звеньев отдельных молекул. Дан способ аналитического расчета этой функции для продукта равновесной гомополиконденсации с помощью обобщения известного статистического метода, базирующегося на теории ветвящихся случайных процессов. Приведены результаты расчета среднеквадратичного радиуса инерции и гидродинамического радиуса Стокса, позволяющие оценить влияние на эти характеристики внутримолекулярной циклизации разветвленных полимеров.

Для современной статистической теории разветвленных полимеров характерен такой топологический уровень их описания, при котором макромолекулы рассматриваются как абстрактные графы безотносительно к расположению в пространстве их фрагментов [1–3]. На этом уровне описания исчерпывающую информацию о полимерной системе содержит ее молекулярно-структурное распределение (МСР), задающее доли различных структурно-топологических изомеров, т. е. вероятностную меру на множестве абстрактных молекулярных графов. Такая мера простым образом находится для идеальных (т. е. подчиняющихся постулатам Флори) процессов образования разветвленных полимеров с помощью теории ветвящихся случайных процессов [1–3]. Это позволяет вычислять МСР и его статистические моменты, а также параметры микроструктуры разветвленных полимеров, определяющие их структурно-аддитивные свойства. Однако многие физико-химические характеристики полимерных систем, такие как, например, средние геометрические размеры макромолекул или интенсивность рассеяния ими света, зависят помимо конфигураций также и от конформационного набора каждой из них.

Для расчета подобных конформационных характеристик, где требуется проводить конфигурационно-конформационное усреднение, до последнего времени использовали только методы [1, 2, 4, 5], область применимости которых ограничена лишь древообразными молекулами. Нами предложен [6, 7] свободный от указанного ограничения более общий подход, который в принципе позволяет проводить усреднение по конформациям в полимерах, содержащих циклические фрагменты. В рамках такого подхода макромолекулы рассматриваются как графы, размещенные в трехмерном пространстве. При этом уровне описания вероятностная мера определяется на множестве помеченных графов так, что каждая из них вершин характеризуется своей меткой — значением ее пространственных координат. Указанная вероятностная мера задается распределением Гиббса или определяющим кинетическим уравнением Паули соответственно для равновесных или неравновесных процессов образования полимера. Проведя с помощью этой меры конфигурационно-конформационные усреднения можно вычислить корреляторы плотности звеньев в отдельных молекулах, через которые искомые характеристики полимерной системы находятся элементарно.

В настоящей работе мы продемонстрируем применение такого общего подхода на простейшем примере равновесной гомополиконденсации мономера RA' в расплаве, где, как известно [8], можно пренебречь объемными взаимодействиями макромолекул, которые в этом случае находятся в θ -условиях. Константа равновесия K реакции любых двух функциональных групп A в соответствии с принципом Флори предполагается одной и той же. Для простоты ограничимся рассмотрением звездообразных мономеров, где группы A соединены с центром звена R достаточно гибкими цепями, так что распределение $\lambda(\mathbf{r})$ вектора \mathbf{r} между концами любой из них не зависит от положения в пространстве других групп. Среднее значение квадрата этого вектора a^2 для гауссовых цепей — единственный конформационный параметр модели. Полный набор ее параметров включает также наряду с функциональностью f и K концентрацию ρ мономерных звеньев, через которые, в частности, выражается конверсия p групп A .

Корреляционные функции и их связь со свойствами полимера. Многие конформационные характеристики \mathcal{F} макромолекул представляются в виде суммы вкладов от всех пар мономерных звеньев, так что для определенного q -го изомера l -мера их можно записать в виде

$$\mathcal{F}_{lq} = \frac{1}{l^2} \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^l \mathcal{F}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{l^2} \int \int \mathcal{F}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \sum_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (1)$$

где суммы δ -функций Дирака под интегралом суть микроскопические плотности [8] $\rho_{lq}^M(\mathbf{r}')$ и $\rho_{lq}^M(\mathbf{r}'')$ в точках \mathbf{r}' и \mathbf{r}'' звеньев (l, q) -мера. Усреднение по набору его конформаций позволяет выразить среднюю характеристику $\langle \mathcal{F}_{lq} \rangle$ через корреляционную функцию $\chi_{lq}(\mathbf{r})$ плотности звеньев молекулы (l, q) -мера

$$\langle \mathcal{F}_{lq} \rangle = \frac{V}{l^2} \int \mathcal{F}(\mathbf{r}) \chi_{lq}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \chi_{lq}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \langle \rho_{lq}^M(\mathbf{r}') \rho_{lq}^M(\mathbf{r}'') \rangle, \quad (2)$$

где V — объем системы. Коррелятору $\chi_{lq}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')$, равному по определению (2) среднему от произведения распределений флюкутирующей плотности в двух точках \mathbf{r}' и \mathbf{r}'' , можно придать и другой смысл. С точностью до множителя он равен $\hat{\chi}_{lq}(\mathbf{r}) = V \chi_{lq}(\mathbf{r}) / l$ средней по всем конформациям плотности звеньев (l, q) -мера на расстоянии \mathbf{r} от произвольно выбранного его звена [9]. Поскольку в экспериментально наблюдаемые характеристики полимера вносят вклад все его молекулы, то для их расчета требуется провести усреднение $\langle \mathcal{F}_{lq} \rangle$ по MCP образца, т. е. по всем изомерам ql -мера и затем с нужным статистическим весом по MMP. В зависимости от метода определения характеристики \mathcal{F} последнее усреднение осуществляется с помощью числового $f_N(l)$, весового $f_W(l)$ или $f_Z(l)$ распределений. Это можно сделать с помощью производящей функции $\chi(\mathbf{r}, s)$ [7]

$$\chi(\mathbf{r}, s) = V \sum_{l,q} c(l, q) \chi_{lq}(\mathbf{r}) s^l; \quad \langle \mathcal{F} \rangle_Z = \int \mathcal{F}(\mathbf{r}) \chi_Z(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / \rho P_W \quad (3)$$

$$\langle \mathcal{F} \rangle_W = \int \mathcal{F}(\mathbf{r}) \chi_W(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / \rho; \quad \langle \mathcal{F} \rangle_N = P_N \int \mathcal{F}(\mathbf{r}) \chi_N(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / \rho \quad (4)$$

$$\chi_Z(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r}, 1), \quad \chi_W(\mathbf{r}) = \int_0^1 \chi(\mathbf{r}, s) \frac{ds}{s}; \quad \chi_N(r) = \int_0^1 \frac{ds}{s} \int_0^s \chi(\mathbf{r}, s') \frac{ds'}{s'}, \quad (5)$$

где P_N и P_W — среднечисленная и средневесовая степени полимеризации, а $c(l, q)$ — концентрация (l, q) -меров. Таким образом, вычислив $\chi(\mathbf{r}, s)$ для конкретного полимерного образца, любую его конформационную характеристику можно рассчитать по формулам (3) — (5) с соответствующей функцией $\mathcal{F}(\mathbf{r})$. При этом используется известное выражение [10]

$$\begin{aligned} \int \mathcal{F}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{\mathcal{F}}(\mathbf{k}) \tilde{\chi}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \\ \tilde{\chi}(\mathbf{k}) &= \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (6)$$

поскольку обычно непосредственно вычисляется не сама функция $\chi(\mathbf{r}, s)$, а ее фурье-образ $\tilde{\chi}(\mathbf{k}, s)$, который в силу сферической симметрии не зависит от направления вектора \mathbf{k} .

Для расчета фактора рассеяния $I(\theta)/I(0) = \tilde{\chi}_z(Q)/\tilde{\chi}_z(0)$ света длиной волны λ на угол θ достаточно вычислить коррелятор $\tilde{\chi}_z(\mathbf{k})$ при $|\mathbf{k}| = |Q| = Q = 4\pi \sin(\theta/2)\lambda$ [11], поскольку в этом случае $\mathcal{F}(\mathbf{r}) = \exp(iQ\mathbf{r})$. Указанная выше связь между коррелятором и фактором рассеяния позволяет с помощью известного соотношения [11] выразить Z -среднее значение квадрата радиуса инерции R_g^2 молекул полимера через производную по k фурье-образа коррелятора $\tilde{\chi}_z(k)$ при $k=0$

$$\langle R_g^2 \rangle_Z = -3 \frac{d}{d(Q^2)} \frac{I(\theta)}{I(0)} \Big|_{Q=0} = -3 \frac{d}{dk^2} \frac{\tilde{\chi}(k)}{\tilde{\chi}(0)} \Big|_{k=0} \quad (7)$$

Еще одним, кроме (7), примером применения формул (3), (6) является вычисление эффективного гидродинамического радиуса R_s , который определяет, согласно формуле Стокса – Эйнштейна, средний коэффициент диффузии макромолекул в разбавленном растворе. При его расчете в качестве функции $\mathcal{F}(\mathbf{r})$ следует взять $|\mathbf{r}|^{-1}$, а суммирование в формуле (1) проводить только по несовпадающим индексам $i \neq j$. Этому соответствует вычитание плотности ρ из фурье-образа $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ коррелятора, что проводит с учетом выражений (3), (6) к выражению

$$\langle 1/R_s \rangle_Z = 2 \int_0^\infty [\tilde{\chi}(k) - \rho] dk / \rho P_W \pi \quad (8)$$

Эквивалентная выражению (8) формула лежит в основе предложенного недавно [5, 12] метода определения коэффициента диффузии путем интегрирования фактора рассеяния.

Вычисление корреляторов. Наиболее просто они находятся для систем, описываемых классической теорией Флори. Для этой цели предложен основанный на применении теории ветвящихся случайных процессов новый подход, обобщающий хорошо известный и широко используемый в современной теории образования разветвленных полимеров подход Гордона [1–3]. Согласно последнему, вероятность $f_w(l)$ того, что произвольное звено принадлежит l -меру, совпадает с вероятностью рождения соответствующей этому звену частицей популяции из l потомков. Производящая функция распределения популяций по числу l индивидуумов, совпадающая с производящей функцией $G(s)$ весового ММР, определяется при этом известными выражениями [1–3]

$$G(s) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} f_w(l) s^l = s \xi^f, \\ \xi = 1 - p + pu, \quad u = s \xi^{f-1} \quad (9)$$

В предлагаемом нами подходе [6] молекула характеризуется в отличие от традиционного не случайной величиной l , а случайной функцией – микроскопической плотностью звеньев. Производящий функциональ $G(\mathbf{r}, \{s\})$ ее статистических моментов

$$G(\mathbf{r}, \{s\}) = s(\mathbf{r}) \Xi'(\mathbf{r}, \{s\}) \\ \Xi(\mathbf{r}, \{s\}) = 1 - p + p \int \lambda_{33}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}'', \{s\}) d\mathbf{r}'' \quad (10) \\ U(\mathbf{r}'', \{s\}) = s(\mathbf{r}') \Xi'^{-1}(\mathbf{r}'', \{s\}) \\ \lambda_{33}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') = \int \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') d\mathbf{r}'$$

играет ту же роль, что производящая функция (9) в традиционной теории, поскольку эти моменты также находятся дифференцированием (10) по аргументу s . Например искомый коррелятор (3) равен с точностью до множителя ρs вариационной производной производящего функциона-

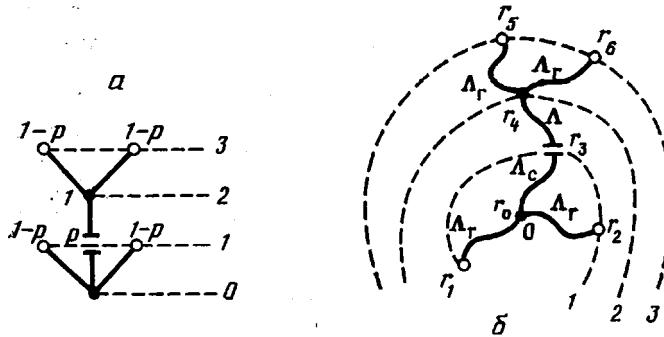


Рис. 1. Примеры реализаций традиционного (а) и общего (б) ветвящихся процессов, отвечающие молекуле димера. Черные и белые вершины изображают соответственно мономерные звенья и функциональные группы, а насечки на ребрах графа – химические связи. Цифры соответствуют номерам поколений; r_i – координаты i -й частицы. При переходе от традиционного к общему ветвящемуся процессу отвечающие различным ребрам вероятностные параметры $1-p$, p и 1 заменяются соответственно на функции Λ_r , Λ_c и Λ

ла (10)

$$\chi(r' - r'', s) \equiv \rho s \frac{\delta G(r', \{s\})}{\delta s(r'')} \Big|_{s(r'')=s} = \frac{1}{2\pi} \int \tilde{\chi}(k, s) \exp[ik(r' - r'')] dk \quad (11)$$

Фурье-образ $\tilde{\chi}(k, s)$ коррелятора $\chi(r, s)$ находится из решения интегрального уравнения, получающегося в результате почлененного дифференцирования по s формул (10)

$$\frac{\tilde{\chi}(k, s)}{\rho} = s^{\xi_f} \left[1 + \frac{p f s^{\xi_f - 2} \tilde{\lambda}_{33}(k)}{1 - p(f-1) s^{\xi_f - 2} \tilde{\lambda}_{33}(k)} \right] \\ \tilde{\lambda}_{33}(k) = \tilde{\lambda}^2(k), \quad (12)$$

а зависимость $\xi(s)$ определяется последними двумя выражениями (9).

Выведенное нами из распределения Гиббса выражение (10) для производящего функционала корреляторов имеет наглядный вероятностный смысл в терминах «общих» ветвящихся процессов [13], которые описывают помимо размножения частиц еще их случайное перемещение в пространстве. Так же как для задания традиционного ветвящегося процесса следует указать производящие функции распределений вероятностей рождения определенного числа потомков частицей в каждом из поколений, так общий ветвящийся процесс характеризуется аналогичными производящими функционалами, которые дополнительно содержат информацию о вероятностях нахождения потомков в произвольных точках пространства. Производящие функционалы таких точечных распределений [13] имеют наглядный смысл, который поясняется ниже с помощью рис. 1.

Так, частица нулевого поколения, отвечающая мономерному звену в точке r , рождает f потомков. Каждый из них независимо от остальных попадает в точку r' с плотностью вероятности $\lambda(r - r')$. Потомок, расположенный в точке r' , может соответствовать как непрореагировавшей группе, так и связи. Вероятности этих двух событий, так и в традиционном ветвящемся процессе [1–3], равны соответственно $1-p$ и p . Поэтому производящий функционал точечного распределения потомства частицы-звена нулевого поколения имеет вид

$$F_{z^0}(r, \{s\}) = \left\{ \int \lambda(r - r') [(1-p)s_r(r') + ps_c(r')] dr' \right\}^f \quad (13)$$

Частицы – непрореагировавшие группы к дальнейшему размножению не способны, а каждая частица-связь рождает ровно одну частицу-звено, расположенное с вероятностью $\lambda(r' - r'')$ в точке r'' . Поэтому производящий функционал потомства частицы-группы и частицы-связи соответ-

ственno равны

$$F_r(r, \{s\}) = 1, \quad F_c(r, \{s\}) = \int \lambda(r' - r'') s_a(r'') dr'' \quad (14)$$

Далее ветвящийся процесс размножения частиц рекуррентно повторяется, причем частица-звено любого ненулевого поколения рождает ($f-1$) потомка, так что ее производящий функционал $F_a(r, \{s\})$ в отличие от выражения (13) содержит ($f-1$) множителей вместо f . Согласно правилам описания общего ветвящегося процесса [13], исходя из формул (13), (14), можно сразу выписать выражение для производящего функционала точечного распределения частиц любой популяции

$$G(r, \{s\}) = s_a(r) \left\{ \int \lambda(r - r') [(1-p)s_r(r') + ps_c(r')] \mathcal{U}(r', \{s\}) dr' \right\}^{f-1}, \quad (15)$$

где функционал \mathcal{U} находится из решения интегрального уравнения

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(r', \{s\}) &= \int \lambda(r' - r'') s_a(r'') \left\{ \int \lambda(r'' - r''') \times \right. \\ &\times \left. [(1-p)s_r(r''') + ps_c(r''')] \mathcal{U}(r''', \{s\}) dr''' \right\}^{f-1} dr'' \end{aligned} \quad (16)$$

Когда не требуется различать молекулы по числу в них групп и связей, то в формулах (15), (16) нужно положить $s_r = s_c = 1$, $s_a = s$. При этом они перейдут после замены функционала \mathcal{U} на U

$$U(r'', \{s\}) = s(r'') \left\{ 1 - p + p \int \lambda(r'' - r''') \mathcal{U}(r''', \{s\}) dr''' \right\}^{f-1}$$

в формулы (10), описывающие размножение и перемещение только частиц-звеньев. Если не интересоваться их положением в пространстве, то следует взять в качестве функции $s(r)$ константу s . После этого функционалы U , Ξ и G превращаются соответственно в функции u , ξ и G , а формулы (10) переходят в (9), что отвечает переходу от общего к традиционному ветвящемуся процессу.

Пространственно неоднородные системы. Предложенный нами подход позволяет осуществить статистическое описание продуктов равновесной поликонденсации в случае, когда на группы, связи и звенья действуют неоднократные внешние (например, электрические) поля $H_r(r)$, $H_c(r)$ и $H_a(r)$. Такой подход применим также для расчета поликонденсации в ограниченном объеме и, кроме того, дает возможность учитывать адсорбционные эффекты. Строгое в рамках модели Флори рассмотрение пространственно неоднородной системы позволяет, исходя из распределения Гиббса, вывести для нее следующие формулы:

$$\begin{aligned} G(r, \{s\}) &= s_a(r) \Xi^f(r, \{s\}) \\ \Xi(r, \{s\}) &= \int [\Lambda_r(r, r') s_r(r') + \Lambda_c(r, r') s_c(r')] \mathcal{U}(r', \{s\}) dr', \quad (17) \\ \mathcal{U}(r', \{s\}) &= \int \Lambda(r', r'') s_a(r'') \Xi^{f-1}(r'', \{s\}) dr'' \\ \Lambda_r(r, r') &= \lambda(r - r') e_r(r') / Z(r); \quad \Lambda_c(r, r') = \Lambda_r(r, r') K(r') \rho_r(r') \\ \Lambda(r', r'') &= \lambda(r' - r'') e_a(r'') Z^{f-1}(r'') / \int \lambda(r' - r'') e_a(r'') Z^{f-1}(r'') dr'' \end{aligned}$$

Здесь $e_v(r)$ — факторы Больцмана групп, связей и звеньев; $K(r)$ — константа равновесия реакции образования связи в точке r при наличии внешних полей; $Z(r)$ — статистическая сумма группы при условии, что смежное с ней звено закреплено в точке r .

$$K(r) = K e_c(r) / e_r^2(r); \quad e_v(r) = \exp[-H_v(r)/k_B T] \quad (v=r, c, a).$$

Распределение плотности групп $\rho_r(r)$, которое устанавливается в системе под действием внешних полей, и статсумма $Z(r)$ находится из совместного

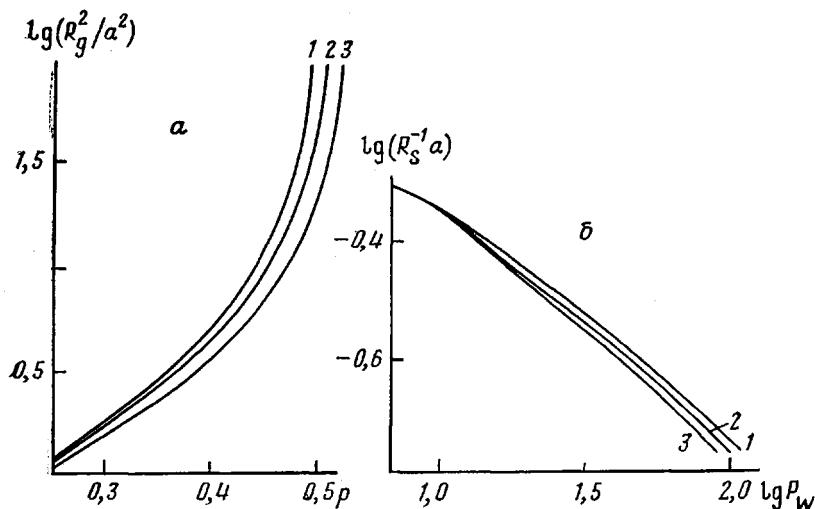


Рис. 2. Влияние внутримолекулярной циклизации, степень которой определяется параметром ε , на величины радиуса инерции (а) и радиуса Стокса (б) при значениях ε равных 0 (1), 0,5 (2) и 1 (3)

решения двух интегральных уравнений

$$\rho_r(r) = M f e_r(r) \int \lambda(r - r') e_3(r') Z^{f-1}(r') dr'$$

$$Z(r) = \int \lambda(r - r') e_r(r') [1 + K(r') \rho_r(r')] dr'$$

Их следует дополнить условием сохранения числа N звеньев

$$N = \int \rho_3(r) dr = M \int e_3(r) Z^f(r) dr,$$

которое позволяет определить неизвестный параметр M , имеющий смысл активности звена.

Выражения (17) допускают статистическую интерпретацию в терминах общих ветвящихся процессов с теми же самыми частицами, популяции которых описывались формулами (15), (16). Задаваемый ими производящий функционал, как следует из (17), сохранится при переходе к пространственно неоднородным системам с точностью до вида его вероятностных параметров Λ_r , Λ_c , Λ . Первые два из них $\Lambda_r(r, r')$ и $\Lambda_c(r, r')$ равны плотности вероятности обнаружить в точке r' частицу, отвечающую соответственно группе или связи, которую породила частица-звено в точке r . Третий параметр $\Lambda(r', r'')$ имеет аналогичный смысл для рождения частицей-связью частицы-звена, координаты которых соответственно равны r' и r'' . Принципиальным отличием в ветвящемся процессе, описывающем поликонденсацию во внешнем поле, является взаимная зависимость между размножением частиц и их перемещением в пространстве. Это проявляется в том, что в неоднородном поле функции Λ_r и Λ_c не факторизуются как в формулах (15), (16) на произведения независимых множителей $(1-p)\lambda$ и $p\lambda$.

Учет циклообразования. Основное достоинство предложенного метода расчета конформационных характеристик заключается в том, что он позволяет рассматривать не только древообразные молекулы и, следовательно, выходить за пределы модели Флори. Уравнения для вычисления корреляторов с учетом протекания внутримолекулярных реакций можно выписать, исходя из распределения Гиббса в виде бесконечных рядов по параметру $\varepsilon = 1/\rho a^3$, характеризующему степень циклизованности молекул полимера. Аналогичные ряды возникали ранее при расчете ММР [14]. Отбрасывание в них всех членов, содержащих ε в степени большей единицы, соответствует учету в теории циклов только простейшей топологии.

В этом приближении фурье-образ (11) коррелятора (3) равен

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k})/\rho = 1 + I_{11} + I_{12}/(1 - I_{22}) \quad (18)$$

$$I_{11} = \varepsilon \frac{[\Delta f(f-1)]^2}{2} \left(\frac{a}{2\pi} \right)^3 \int Q(\mathbf{k} + \mathbf{k}') Q(\mathbf{k}') d\mathbf{k}' \quad (19)$$

$$\begin{aligned} I_{12} &= v \tilde{\lambda}^2(\mathbf{k}) \{ 2\Delta/v + (f-2) \cdot (1 + \varepsilon I_{11}) \}^2 \\ I_{22} &= \tilde{\lambda}^2(\mathbf{k}) \{ 2(2f-3)\Delta + (f-2)v [(f-3) + (f-2)\varepsilon I_{11}] \} \\ Q(\mathbf{k}) &= [\tilde{\lambda}^{-2}(\mathbf{k}) - \Delta f(f-1)]^{-1}, \end{aligned}$$

где параметры Δ , v и α определяются через ε и ρ из уравнений [14]

$$\begin{aligned} v &= \Delta + \varepsilon v [\Delta f(f-1)] (a/2\pi)^3 \int Q(k') dk'/2, \\ \alpha &= (f-2)v + 2\Delta, \quad 1-p = (1-\alpha)\alpha/fv \end{aligned} \quad (20)$$

С помощью формул (18)–(20) можно, задавшись некоторой конформационной моделью молекул, т. е. зависимостью $\lambda(\mathbf{r})$, рассчитать интересующие характеристики полимера. В качестве примера были вычислены среднеквадратичный радиус инерции и гидродинамический радиус Стокса для продуктов разветвленной поликонденсации с гауссовой функцией распределения $\lambda(\mathbf{r})$. Степень влияния на эти характеристики реакций внутримолекулярной циклизации продемонстрирована на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. 248 с.
2. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.
3. Gordon M., Temple W. B. // Chemical Applications of Graph Theory. N.-Y., 1976. C. 299.
4. Kajiwara K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 1. P. 296.
5. Burchard W. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 48. P. 1.
6. Кучанов С. И., Королев С. В. // Междунар. конф. по каучуку и резине. Т. А3. М., 1984. 12 с.
7. Королев С. В., Кучанов С. И. // Математические методы для исследования полимеров и биополимеров. Пущино. 1985. С. 13.
8. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982. 608 с.
9. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
10. Диткин В. А., Прудников А. П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М., 1974. 544 с.
11. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. 352 с.
12. Burchard W., Kajiwara K., Werger D., Stockmayer W. H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 2. P. 222.
13. Харрис Т. Теория ветвящихся случайных процессов. М., 1966. 355 с.
14. Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 1. С. 122.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20.V.1986

THEORETICAL DESCRIPTION OF CONFORMATIONAL STATISTICS OF BRANCHED CONDENSATIONAL POLYMERS

Kuchanov S. I., Korolev S. V.

S u m m a r y

To calculate the characteristics of branched polymers dependent on conformations a new approach is developed using the correlation functions of a density of particular molecules units. For the products of ideal equilibrium homopolycondensation the method of analytical calculation of this function is proposed generalizing the known statistical method based on the theory of branching stochastic processes. The results of calculations of the mean-square radius of gyration and hydrodynamic Stocks radius are presented permitting to evaluate the effect of cyclization of branched polymers on these characteristics.